THE LIBRARY

UNIVERSITY OF MAINE
ORONO, MAINE

LIBRARY
UNIVERSITY

LIBRARY
UNIVERSITY OF MAINE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/strukturbericht0007kher

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE KRISTALLPHYSIK
KRISTALLCHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

M. v. LAUE / G. MENZER / H. STEINMETZ

ERGÄNZUNGSBAND 7

1943

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BECKER & ERLER
KOM.-GES., LEIPZIG

STRUKTURBERICHT

BAND VII

1939

BEARBEITET VON

K. HERRMANN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian, under License No. A-251

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1943

1943

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BECKER & ERLER

KOM.-GES., LEIPZIG

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1943, pursuant to law.

ALLE RECHTE,
INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN
COPYRIGHT 1943
BY AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG
PRINTED IN GERMANY
BUCHDRUCKEREI A. HEINE GMBH., GRÄFENHAINICHEN

Vorwort.

Der VII. Band der Strukturberichte, gleich dem Bande VI von K. Herrmann bearbeitet, umfaßt die Literatur des Jahres 1939. Die Verspätung seines Erscheinens entschuldigt der Krieg und andere äußere Umstände.

Die Stoffanordnung ist die alte, bis auf wenige ganz äußerliche Änderungen. Es erschien z. B. zweckmäßig, den Aggregatzustand der untersuchten Substanzen hervorzuheben, sofern es sich um Flüssigkeiten oder Gase handelt. Für die Nomenklatur und Formelschreibung anorganischer Verbindungen befolgt dieser Band die von der Internationalen Union für Chemie aufgestellten „Richtsätze"; hoffentlich hat er überall das Richtige getroffen. Für wertvolle Beratung dabei gebührte den Herren A. Schleede und F. Rogowski der Dank der Redaktion.

Ebenso hat sie den Herren H. O'Daniel und H. Strunz für mannigfache Unterstützung sowohl in sachlichen Fragen als auch bei den Korrekturen zu danken. In der Ausführung der Zeichnungen hat sich wieder Herr R. Richter Verdienste erworben. Dem Verlag dankt die Redaktion, daß er trotz aller Kriegsschwierigkeiten das Erscheinen dieses Bandes ermöglicht hat, und dem Stifterverbande der deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige pekuniäre Beihilfe.

Berlin, im Dezember 1942.

Die Redaktion der Zeitschrift für Kristallographie (A)

Dr. M. v. Laue

231137

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	V
Typenbeschreibungen anorganischer Strukturen	1—41
Referate zum anorganischen Teil	43—179
Referate zum Legierungsteil	181—212
Typenbeschreibung organischer Strukturen	213—227
Referate zum organischen Teil	229—292
Register	293—305
A. Autorenverzeichnis	293—297
B. Substanzverzeichnis	297—300
C. Formelverzeichnis	300—304
D. Legierungsverzeichnis	304—305
E. Typenverzeichnis	305
Berichtigungen zum SB. VI	306

Typenbeschreibungen anorganischer Strukturen

A 1-Typ; Kupfer[1]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Scandium, *Sc*[2]) hat: $a = 4{,}532 \pm 0{,}005$ Å.

A 3-Typ; Magnesium, *Mg*[3]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Scandium, *Sc* hat (in einer Modifikation) hexagonale dichteste Packung: $a = 3{,}302 \pm 0{,}003$ Å; $c = 5{,}245 \pm 0.006$ Å; $c : a = 1{,}588$[4])[5]).

Yttrium, *Y*[6]) hat: $a = 3{,}629 \pm 0{,}004$; $c = 5{,}750 \pm 0{,}007$; $c : a = 1{,}585$. Atomradius $r^{[K12]} = 1{,}797$ Å.

Holmium[7]), *Ho* hat: $a = 3{,}557$ Å; $c = 5{,}650$ Å; $c : a = 1{,}580$.

A 15-Typ; β-Wolfram, *W*[8]).

Nachtrag zur Substanztabelle;

Vanadiumsilicid, V_3Si[9]) hat: $a = 4{,}712 \pm 0{,}003$ Å.

Abstände: $Si - Si = 4{,}099$ Å;
$V - Si = 2{,}637$ Å;
$V - V$ (in gleicher Ebene) $= 2{,}356$ Å;
$V - V$ (in benachbarten Ebenen) $= 2{,}889$ Å.

Im β-Wolfram sind zwei Atomarten, *W* I und *W* II, zu unterscheiden. Das *Si* nimmt die Lagen des *W* I ein (0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$), das *V* die sechszählige des *W* II ($0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$; $\mathfrak{D}$).

B 1-Typ; Steinsalz, *NaCl*[10]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

YbSe hat: $a = 5.867 \pm 0\,002$ Å[11]),
YbTe hat: $a = 6{,}340 \pm 0\,002$ Å[11]),
EuS hat: $a = 5{,}956 \pm 0{,}001$ Å[12]),
EuSe hat: $a = 6{,}173 \pm 0.001$ Å[12]),
EuTe hat: $a = 6{,}572 \pm 0{,}001$ Å[12]).

---

[1]) SB I, 13.

[2]) Ref. s. S. 57. Scandium ist dimorph und kristallisiert auch im *A* 3-Typ.

[3]) SB I, 17. [4]) Ref. s. S. 58. Scandium ist dimorph, auch *A* 1-Typ.

[5]) K. Meisel, Naturwiss. 27 (1939) 230 findet sowohl kubische, wie hexagonale dichteste Packung. Für letztere $a = 3{,}30 \pm 0{,}01$ Å; $c = 5{,}32 \pm 0{,}01$ Å, in guter Übereinstimmung mit obigen Werten.

[6]) Ref. s. S. 58. Die Werte weichen von den früheren SB II, 171 nicht unerheblich ab.

[7]) Ref. s. S. 65. [8]) SB II, 6. [9]) Ref. s. S. 98.

[10]) SB I, 72. [11]) Ref. s. S. 79. [12]) Ref. s. S. 77.

Bei Hochtemperatur haben die folgenden Alkalihydroselenide[1]) Steinsalzstruktur:

NaSeH (150°): $a = 6{,}30$ Å; ($6{,}24_1$ Å; 96° 27′);
KSeH (180°): $a = 6{,}92$ Å; ($6{,}83_7$ Å; 97° 21′);
RbSeH (180°): $a = 7{,}21$ Å; ($7{,}11_6$ Å; 98° 07′).

Für die gleichen Substanzen verzerrt sich bei Zimmertemperatur (20°) die kubische Steinsalzstruktur zu einer rhomboedrischen, deren Kantenlänge und Rhomboederwinkel in Klammern hinter den Hochtemperaturgrößen hinzugefügt sind[2]).

TiN[3]) hat $a = 4{,}22$ Å.

B 2-Typ; Caesiumchlorid, *CsCl*[4]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

CsSeH[5]) hat: $a = 4{,}43_7$ Å.

B 8-Typ; Rotnickelkies, *NiAs*[6]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Vanadinsulfid, *VS*[7]), hat: $a = 3{,}34$ Å; $c = 5{,}78_5$ Å; $c : a = 1{,}73$.
Vanadiumselenid, *VSe*[8]), hat: $a = 3{,}58_0$ Å; $c = 5{,}97_7$ Å; $c : a = 1{,}67_0$.
Die Legierung *MnBi*[9]) hat: $a = 4{,}30$ Å; $c = 6{,}1_2$ Å; $c : a = 1{,}42_1$.

B 22-Typ; Kaliumhydrogensulfid, *KSH*[10]).

Nachtrag zur Substanztabelle[11]):

Die gleiche Struktur, wie die Hydrogensulfide, haben die Alkalihydrogenselenide bei Zimmertemperatur:

	hexagonale Zelle			Rhomboedrische Zelle einf. prim.		Rhomboedrische Zelle vierfach prim.	
	a	c	$c : a$	a	α	a	α
NaSeH	$4{,}65_3$	9,52	$2{,}04_6$	$4{,}15_8$	68° 04′	$6{,}24_1$	96° 27′
KSeH	$5{,}13_6$	10,22	$1{,}99_0$	$4{,}51_5$	69° 18′	$6{,}83_7$	97° 21′
RbSeH	$5{,}37_5$	10,44	$1{,}94_3$	$4{,}66_3$	70° 24′	$7{,}11_7$	98° 07′

Bei den Temperaturen 150°, bzw. 180°, gehen diese Strukturen in die Steinsalzstruktur über[12]).

B 36-Typ; Lithiumhydroxydmonohydrat, $LiOH \cdot H_2O$[13]).

Monokline Achsen; $Z = 4$. $LiOH \cdot H_2O$ hat: $a = 7{,}37$ Å; $b = 8{,}26$ Å; $c = 3{,}19$ Å; $\beta = 110° 18'$; $a : b : c = 0{,}892 : 1 : 0{,}386$.

Raumgruppe: C_{2h}^3 — $C\,2/m$.

[1]) Ref. s. S. 78.
[2]) s. Nachtrag zum *B* 22-Typ.
[3]) Ref. s. S. 79.
[4]) s. SB I, 74.
[5]) Ref. s. S. 78.
[6]) s. SB I, 84.
[7]) Ref. s. S. 75.
[8]) Ref. s. S. 76.
[9]) Ref. s. S. 210.
[10]) s. SB III, 8.
[11]) Ref. s. S. 78.
[12]) s. auch Nachtrag zum *B* 1-Typ, S. 3.
[13]) Ref. s. S. 70.

Punktlagen:

4 *Li* in (*h*): $0\ y\ \frac{1}{2}$; $0\ \bar{y}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}$ mit $y_{Li} = 0{,}350$.

4 $O_{(OH)}$ in (*i*): $x\ 0\ z$; $\bar{x}\ 0\ \bar{z}$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \bar{z}$ mit $x_{O_{(OH)}} = 0{,}286$. $z_{O_{(OH)}} = 0{,}389$.

4 $O_{(H_2O)}$ in (*g*): $0\ y\ 0$; $0\ \bar{y}\ 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 0$, mit $y_{O_{(H_2O)}} = 0{,}211$.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichw.	Art Atome	Abstand	Konfiguration
Li	$C_2 - 2$	2	$O_{(OH)}$	1,95	Verzerrtes Tetraeder
		2	$O_{(H_2O)}$	1,97	
$O_{(OH)}$	$C_s - m$	1	$O_{(OH)}$	2,99	(Tetraederkante)
		2	$O_{(H_2O)}$	3,14	(Tetraederkanten)
		2	$O_{(H_2O)}$	3,34	
$O_{(H_2O)}$	$C_2 - 2$	1	$O_{(H_2O)}$	3,19	(Tetraederkante)

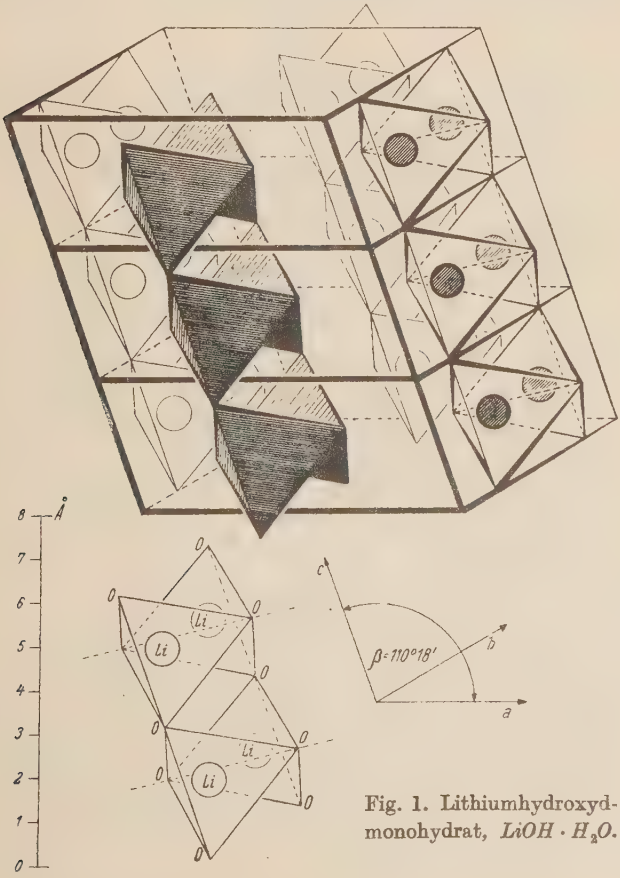


Fig. 1. Lithiumhydroxydmonohydrat, $LiOH \cdot H_2O$.

Bauprinzipien: Jedes Lithiumatom ist von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben. Zwei solche Tetraeder haben eine Kante in der Spiegelebene gemeinsam. Durch gemeinsame Ecken von in benachbarten Zellen liegenden Tetraedern bilden sich unbegrenzte Ketten von Doppeltetraedern in der c-Richtung, die durch Hydroxylbindungen verbunden sind. — Ein $O_{(H_2O)}$-Atom des Tetraeders bildet den Winkel von 100° mit den $O_{(OH)}$-Atomen, ein $O_{(OH)}$-Atom einen solchen von 80° mit den $O_{(H_2O)}$-Atomen.

$B\,37$-Typ; Thalliumselenid, $TlSe$[1]).

Tetragonale Achsen; $Z = 8$.

$TlSe$ hat: $a = 8{,}02 \pm 0{,}01$ Å; $c = 7{,}00 \pm 0{,}02$ Å; $c : a = 0{,}873 \pm 0{,}004$.

Raumgruppe: $D_{4h}^{18} - I\,4/m\,c\,m$.

Bauprinzipien:

4 Tl_{I} in (a): $0\,0\,\frac{1}{4}$; $0\,0\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$.

4 Tl_{II} in (b): $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$.

8 Se in (h): $x, \frac{1}{2}+x, 0$; $\bar{x}, \frac{1}{2}-x, 0$; $\frac{1}{2}+x, \bar{x}, 0$; $\frac{1}{2}-x, x, 0$; $\frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $\bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$, mit $x = 0{,}179 \pm 0{,}003$.

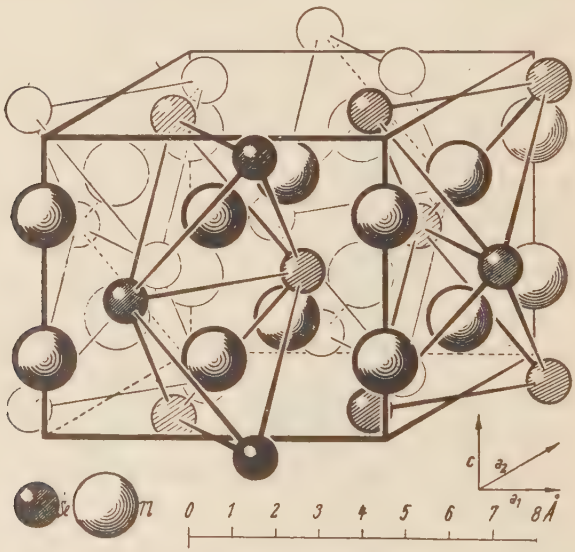


Fig. 2. Thalliumselenid, $TlSe$.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Zahl gleichwert. Nachb.	Art Nachb.	Abstand in Å	Konfiguration
Tl_{II}	D_{2d}—$\bar{4}2\,m$	4	Se	2,68	leicht verzerrtes Tetraeder
Tl_{I}	D_4—42	8	Se	3,42	

[1]) Ref. s. S. 77.

Bauprinzipien: Die Tl_{II}-Atome auf den Seitenflächen des Prismas sind von leicht deformierten *Se*-Tetraedern umgeben. Die Tetraederwinkel sind zu 115° und 98° verbogen. Die Tetraeder bilden Bänder längs der *c*-Achse, je zwei aufeinander folgende haben eine Kante gemeinsam. Die Tl_I-Atome bilden gleichfalls Ketten längs der *c*-Achse $\left(\text{Gliedabstand } \frac{c}{2}\right)$, welche die erstgenannten Ketten quadratisch umgeben.

C1-Typ; Fluorit, CaF_2[1]).

Nachtrag zur Substanztabelle[2]):

Rb_2O hat $a = 6{,}74_2$ Å.

C6-Typ; Cadmiumjodid, CdJ_2[3]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Ytterbiumjodid, YbJ_2[4]), hat: $a = 4{,}48$ Å; $c = 6{,}96$ Å; $c : a = 1{,}55_3$.

C11-Typ; Calciumcarbid, CaC_2; Molybdänsilicid, $MoSi_2$[5]).

Nachtrag zur Substanztabelle[6]):

	a	*c*	*c* : *a*
KO_2	5,70	6,75	1,182
RbO_2	5,00	7,03	1,171
CsO_2	6,28	7,20	1,145

C15-Typ; Cu_2Mg[7]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Al_2Ca[8]) hat: $a = 8{,}02_2$ Å. Die Abstände betragen: $Al - Al = 2{,}83$ Å; $Ca - Ca = 3{,}47$ Å; $Al - Ca = 3{,}32$ Å.

$TiCo_2$[9]) hat neben einer hexagonalen, dem *C* 36-Typ angehörenden Struktur, auch eine Phase mit *C* 15-Struktur, $a = 6{,}691 \pm 0{,}006$ Å.

C19-Typ; Cadmiumchlorid, $CdCl_2$[10]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Cs_2O[11]) hat: $a = 6{,}74$ Å; $\alpha = 36{,}93°$. Der Abstand $Cs - O$ beträgt: 2,91 Å.

---

[1]) s. SB I, 148. [2]) Ref. s. S. 85. [3]) SB I, 161.
[4]) Ref. s. S. 80. [5]) SB I, 740; SB IV, 8. [6]) Ref. s. S. 84.
[7]) s. SB I, 490; SB III, 21; SB IV, 8. [8]) Ref. s. S. 203.
[9]) Ref. s. S. 211. [10]) s. SB I, 742. [11]) Ref. s. S. 85.

$C\,23$-Typ; Blei(II)-chlorid, $PbCl_2$ [1]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Aus den Pulveraufnahmen zusammen mit der Dichte σ_x wird bei folgenden Verbindungen die gleiche Struktur gefolgert [2]):

		$EuCl_2$	$SmCl_2$	$PbCl_2$	$BaCl_2$	$PbBr_2$	$BaBr_2$	BaJ_2
Gitter-	$a =$	$4{,}49_3$	$4{,}49_7$	$4{,}52_6$	$4{,}70_5$	$4{,}71_7$	$4{,}94_8$	$5{,}26_8$
konstanten	$b =$	$7{,}49_9$	$7{,}53_2$	$7{,}60_5$	$7{,}82_3$	$8{,}05_8$	$8{,}24_7$	$8{,}86_2$
	$c =$	$8{,}91_4$	$8{,}97_3$	$9{,}02_7$	$9{,}33_3$	$9{,}51_8$	$9{,}83_6$	$10{,}56_6$
Dichte σ_x		$4{,}89_9$	$4{,}80_7$	$5{,}91_6$	4,002	$6{,}71_4$	$4{,}88_6$	$5{,}23_6$
Molvolumen röntgen.		45,5	46,0	47,0	52,0	54,7	60,8	74,7
Molvolumen pykn.		45,8	48,0	47,1	53,2	55,7	62,2	76,0

$C\,33$-Typ; Tetradymit, Bi_2Te_2S [3]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Bi_2Te_3 [4]) hat die gleiche Struktur mit: $a = 10{,}45$ Å; $\alpha = 24°\ 8'$. 1 Te in 1 (a) 2 Te in 2 (c) mit $x_{Te} = 0{,}792$; 2 Bi in 2(c) mit $x_{Bi} = 0{,}399$.

$C\,35$-Typ; Calciumchlorid, $CaCl_2$ [5]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Calciumbromid, $CaBr_2$ [6]) hat: $a = 6{,}55$ Å; $b = 6{,}88$ Å; $c = 4{,}34$ Å; $a : b : c = 0{,}95 : 1 : 0{,}63$.

$C\,36$-Typ; $MgNi_2$ [7]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

$TiCo_2$ [8]) hat, außer einer kubischen Phase, die den C 15-Typ aufweist, auch eine Phase mit C 36-Struktur: $a = 4{,}715 \pm 0{,}007$ Å; $c = 15{,}37 \pm 0{,}02$ Å; $c : 2a = 1{,}630$.

$C\,52$-Typ; Tellurit, TeO_2 [9]).

Rhombische Achsen; $Z = 8$.

Tellurit hat: $a = 5{,}50$ Å; $b = 11{,}75$ Å; $c = 5{,}59$ Å; $a : b : c = 0{,}467 : 1 : 0{,}476$.

Raumgruppe: $D_{2h}^{15} - P\,c\,a\,b$.

Punktlagen:

Sämtliche Atome liegen in der allgemeinen Lage 8 (c):

$$x\,y\,z;\ \tfrac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x},\ \tfrac{1}{2}-\bar{y},\ \tfrac{1}{2}+z;\ \tfrac{1}{2}-x,\ \tfrac{1}{2}+y,\ \bar{z},$$
$$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x,\ y,\ \tfrac{1}{2}+z;\ x,\ \tfrac{1}{2}+y,\ \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}+x,\ \tfrac{1}{2}-y,\ z,$$

[1]) SB II, 16.
[2]) Ref. s. S. 80. $PbCl_2$ und $PbBr_2$ s. a. SB II, 18.
[3]) s. SB III, 28.
[4]) Ref. s. S. 109, 110.
[5]) SB III, 30.
[6]) Ref. s. S. 80.
[7]) s. SB III, 31.
[8]) Ref. s. S. 211.
[9]) Ref. s. S. 89.

mit folgenden Parametern:

	x	y	z
Te	0,0275	0,1183	— 0,1156
O I	0,240	— 0,022	0,235
O II	0,164	0,174	0,535

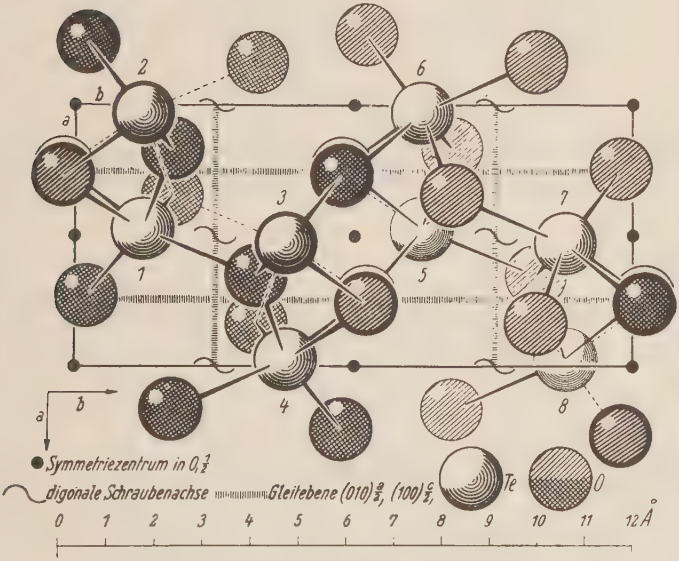


Fig. 3. Tellurit, TeO_2. Projektion längs der c-Achse.

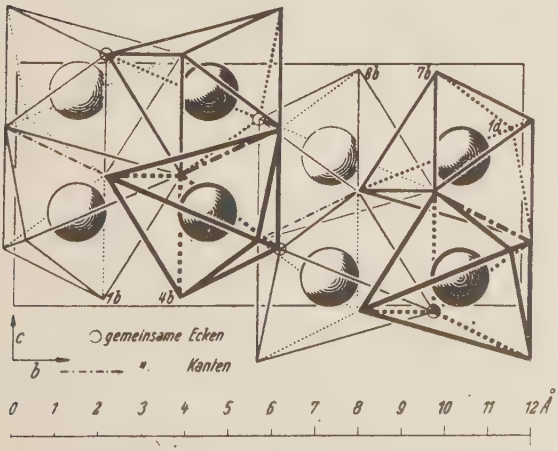


Fig. 4. Tellurit, TeO_2. Projektion längs der a-Achse.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichwert.	Art Nachb.	Abstand	Konfiguration
Te	$C_1 - 1$	3	*O* I	2,07; 2,12; 2,68	stark verzerrtes
		3	*O* II	2,05; 2,20; 2,79	Oktaeder
		4	*Te*	3,40; 3,70; 4,16; 4,18	
O I	$C_1 - 1$	3	*O* I	2,81; 3,76; 2,80	
		6	*O* II	2,50; 4,90; 2,50; 3,00; 4,10; 2,78	
O II	$C_1 - 1$	3	*O* II	2,90; 3,95; 3,43	

Bauprinzipien: Die Struktur ist der des Brookit, TiO_2, verwandt[1]). Wie bei dieser sind Bauelemente Oktaeder von Sauerstoffionen, die das Metallatom umgeben. Zwei benachbarte Oktaeder haben eine Kante gemeinsam, längs der *c*-Achse Bänder bildend. Diese Bänder werden untereinander durch andere gemeinsame Kanten in der *a*-Richtung zusammengehalten, während in der *b*-Richtung nur gemeinsame Ecken die Bindung bewerkstelligen. — Diese Art der Verknüpfung ist die gleiche wie bei Brookit, doch müssen zum Zweck des Vergleiches die *a*- und *b*-Richtung vertauscht werden (s. Bauprinzipien beim *C* 21-Typ). Die sich bildenden Netze oder Schichten aus Oktaedern liegen hier parallel zu (010), was die Spaltbarkeit längs dieser Ebene erklärt. Der Unterschied gegen Brookit besteht darin, daß hier im Gegensatz zu jenem die Oktaeder stark verzerrt sind.

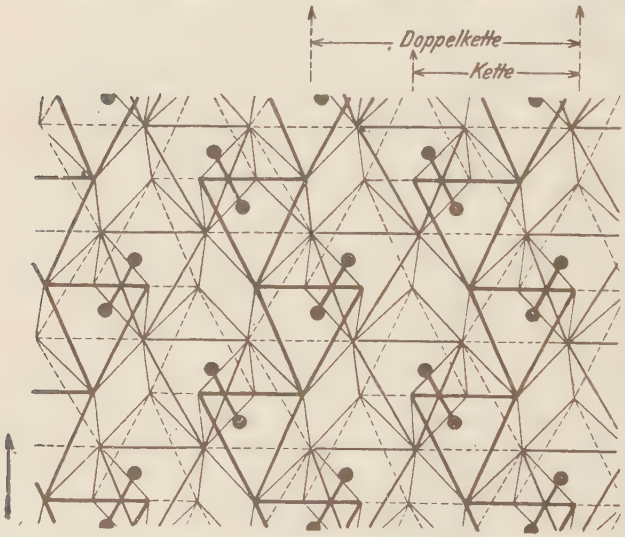


Fig. 5. Tellurit, TeO_2. Kettenbildung längs der *c*-Achse.

C 53-Typ; Strontiumbromid, $SrBr_2$[2]).

Rhombische Achsen; $Z = 4$. $SrBr_2$ hat: $a = 9{,}20$ Å; $b = 11{,}42$ Å; $c = 4{,}3$ Å; $a : b : c = 0{,}8056 : 1 : 0{,}3765$.

Raumgruppe: $D_{2h}^{16} - P\,b\,n\,m$.

[1]) *C* 21-Typ, SB II, 14.

[2]) Ref. s. S. 82.

Punktlagen: Alle Atome liegen in der allgemeinen Lage 4 (*c*):

$x\ y\ \frac{1}{4}$; $\bar{x}\ \bar{y}\ \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}$, mit den Parametern:

Sr: $x_{Sr} = 0{,}108$; $y_{Sr} = -0{,}189$
Br I: $x_{Br\,I} = 0{,}119$; $y_{Br\,I} = 0{,}103$
Br II: $x_{Br\,II} = -0{,}158$; $y_{Br\,II} = 0{,}614$.

Bauprinzipien und **Nachbarschaft:** Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit zur *C* 23-Struktur (s. SB II, 16), der $PbBr_2$ angehört, welche mit derselben Raumgruppe die Atome in der gleichen Lage (*c*), jedoch mit anderen Parametern beherbergt. Das Kation hat drei *Br*-Atome in der gleichen Spiegelebene zu Nachbarn

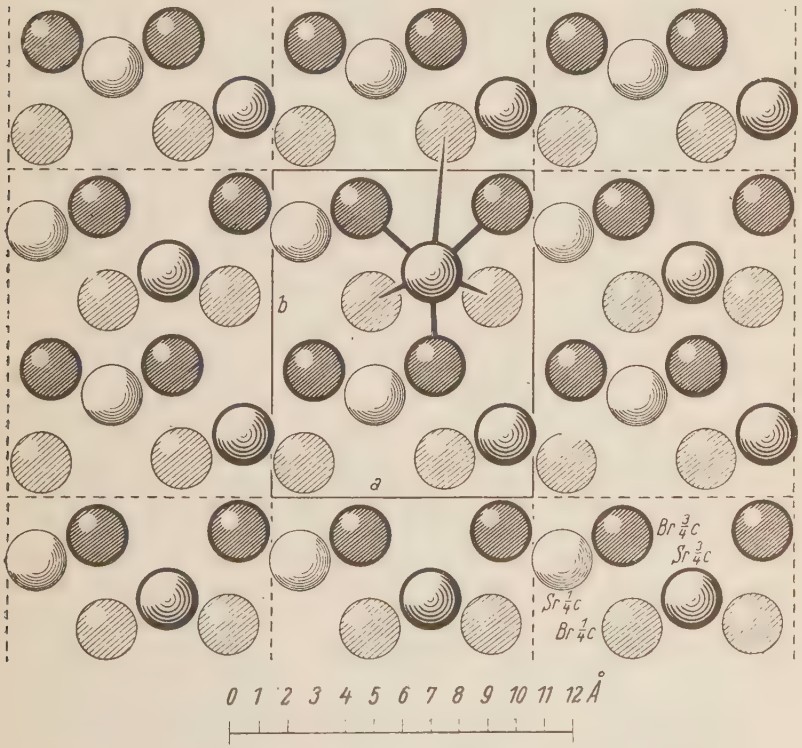


Fig. 6. Strontiumbromid, $SrBr_2$. Aufsicht auf die *a b*-Ebene.

(Abstände 3,16; 3,32; 3,44), sowie in den in $\frac{1}{2}c$ entfernt liegenden Spiegelebenen oberhalb und unterhalb je drei andere *Br*-Atome (Abstände 3,21; 4,80; 5,35). Die verzerrten Sechsecknetze der *Br*-Atome und auch der *Sr*-Atome sind zu erkennen, die hexagonale Packung etwas schwieriger. Das *Br I*-Atom kann als von vier *Sr*-Atomen tetraedrisch umgeben angesehen werden, die Umgebung des *Br II*-Atoms ist unregelmäßig.

$C54$-Typ; Si_2Ti[1]).

Rhombische, pseudotetragonale Achsen; $Z = 8$. Si_2Ti hat: $a = 8{,}236$ Å; $b = 4{,}773$ Å; $c = 8{,}523$ Å; $a : b : c = 1{,}726 : 1 : 1{,}786$. Die c-Achse ist eine pseudohexagonale Achse.

Raumgruppe: $D_{2h}^{24} - Fd\,d\,d$.

Punktlagen:

8 Ti in (a): 0 0 0, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$.
16 Si in (e): $(0\,0\,0, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0, \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}, 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}) + x\,0\,0$; $\bar{x}\,0\,0$; $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} - x\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, mit $x = \frac{1}{8}$.

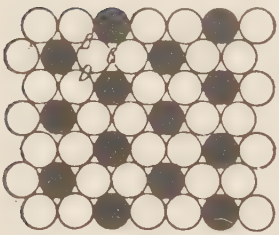


Fig 7. Si_2Ti.

Bauprinzipien: Hexagonal dichtest gepackte ebene Schichten liegen übereinander, 2 Si- und 1 Ti-Atom folgen in den Reihen regelmäßig aufeinander, so daß die Anordnung der Fig. 7 herauskommt. Die Schichten liegen jedoch nicht nach Art der dichtesten hexagonalen Packung übereinander, sondern ein herausgegriffenes Ti-Atom liegt in der zweiten Schicht mit seinem Mittelpunkt senkrecht über dem Punkt B, in der dritten über dem Punkt C, in der vierten über dem Punkt D. Daraus ergeben sich folgende Nachbarschaften und Abstände:

Nachbarschaft:

Atomart	Anzahl der Nachbaratome	Art der Nachbaratome	Abstand	Bemerkungen
Ti	2	Si	2,745	in der eigenen Schicht, Richtung der a-Achse
	4	Si	2,753	in der eigenen Schicht, diagonal
	4	Si	2,539	in den benachbarten Schichten
	4	Ti	3,194	in den benachbarten Schichten
Si	2	Ti	2,753	in eigener Schicht
	2	Si	2,753	in eigener Schicht
	1	Ti	2,745	in eigener Schicht, Richtung der a-Achse
	1	Si	2,745	in eigener Schicht, Richtung der a-Achse
	2	Ti	2,539	in benachbarten Schichten
	2	Si	2,539	in benachbarten Schichten

DO_9-Typ; Rhenium(VI)-oxyd, ReO_3[2]).

Nachtrag: Fast im selben Typ kristallisiert ScF_3[3]). Nur hat diese Verbindung eine gerade noch nachweisbare Verzerrung des Würfels zum Rhomboeder aufzuweisen. Der rechte Winkel wird zu 89° 34½′ verkleinert. Die a-Achse der rhomboedrischen Zelle beträgt: 4,022 ± 0,004 Å. — Die hexagonale Zelle hat: $a = 5{,}667$

[1]) Ref. s. S. 95. [2]) s. SB II, 31. [3]) Ref. s. S. 96.

$\pm$ 0,005 Å; $c = 7{,}017 \pm 0{,}005$; $c : a = 1{,}238$. (Bei exakt würfeliger Struktur würde das Verhältnis $c : a = 1{,}225$ sein.)

Abstände: $Sc - F = 2{,}01$ Å; $Sc - Sc = 4{,}02$ Å; $F - F = 2{,}83$ Å.

DO_{22}-Typ; $TiAl_3$[1]).

Tetragonale Achsen; $Z = 4$. $TiAl_3$ hat: $a = 5{,}425$ Å; $c = 8{,}579$; $c : a = 1{,}58$.

Raumgruppe: $D_{4h}^{17} - F\,4/m\,m\,m$ (als die der höchsten Symmetrie).

Punktlagen: 4 *Ti* in: $0\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
4 *Al* I in: $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,0$; $0\,0\,\frac{1}{2}$.
4 *Al* II in: $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$.
4 *Al* III in: $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$.

Bauprinzipien: Das Gitter kann als Substitutionsüberstruktur des *Al*-Gitters aufgefaßt werden, in dem in jeder geraden oder ungeraden Schicht ein *Al*-Atom durch ein *Ti*-Atom ersetzt ist. Jedes *Ti*-Atom ist von 12 *Al*-Atomen umgeben, 4 im Abstand $\frac{a}{2} = 2{,}71$ Å, 8 im Abstand $\frac{1}{4}\sqrt{c^2 + 2a^2} = 2{,}88$ Å. Das Koordinationspolyeder ist für die *Al*-Atome das gleiche, jedoch von *Al*- und *Ti*-Atomen gebildet (s. Figur 8)[2]).

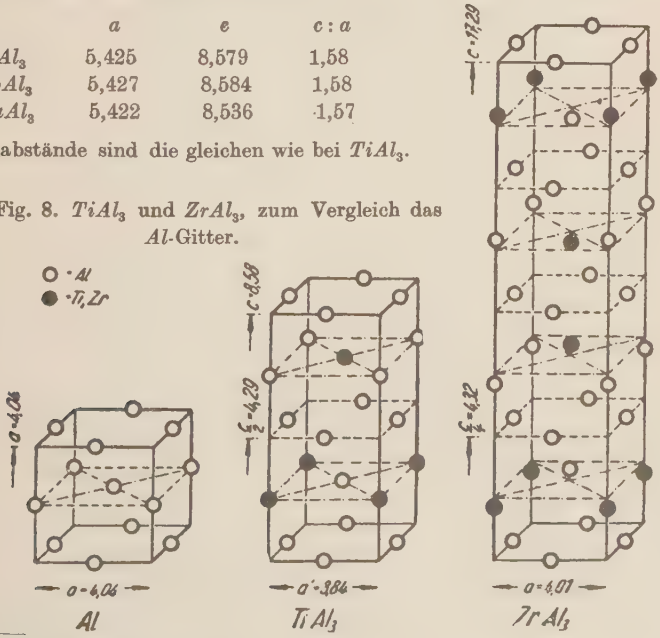
Substanztabelle:

Isomorph mit $TiAl_3$ sind $NbAl_3$ und $TaAl_3$:

	a	c	$c : a$
$TiAl_3$	5,425	8,579	1,58
$NbAl_3$	5,427	8,584	1,58
$TaAl_3$	5,422	8,536	1,57

Die Atomabstände sind die gleichen wie bei $TiAl_3$.

Fig. 8. $TiAl_3$ und $ZrAl_3$, zum Vergleich das *Al*-Gitter.



[1]) Ref. s. S. 100.

[2]) In der Figur 8 ist das Achsenkreuz um 45° gedreht. Die Beschreibung ist auch in der Aufstellung $I\,4/m\,m\,m$ möglich.

DO_{23}-Typ; $ZrAl_3$[1]).

Tetragonale Achsen; $Z = 4$ (16 Atome).

$ZrAl_3$ hat: $a = 4{,}003$ Å; $c = 17{,}285$ Å; $c : a = 4{,}316$.

Raumgruppe: $D_{4h}^{17} - I\,4/m\,m\,m$.

Punktlagen:

4 *Zr* in (*e*): $0\,0\,z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$; $0\,0\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$, mit $z_{Zr} = 0{,}122$.
4 *Al* I in (*c*): $0\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
4 *Al* II in (*d*): $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$.
4 *Al* III in (*e*) mit: $z_{Al\,III} = 0{,}361$.

Bauprinzipien: Die Struktur kann als Substitutions-Überstruktur des Aluminiumgitters aufgefaßt werden, mit welchem auch Dimensionsähnlichkeiten vorhanden sind. Dies wird am besten aus der (der Originalarbeit entnommenen) Figur 8 ersehen, in welcher die Gitter von *Al*, $TiAl_3$ (DO_{22}-Typ) und $ZrAl_3$ (maßstabsgleich) wiedergegeben sind. Dabei sind die *z*-Abweichungen der *Zr*-Atome von den Ideallagen bei $\frac{1}{8}$ und $\frac{7}{8}$, sowie die der *Al* III-Atome von $\frac{3}{8}$ und $\frac{5}{8}$ übertrieben

Nachbarschaft: Die *Zr*-Atome sind von 12 *Al*-Atomen umgeben, die in Gruppen von je 4 die Abstände 2,91; 2,99 und 3,14 Å haben. Die *Al*-Atome haben auch 12 Nachbarn, 4 *Zr*- und 8 *Al*-Atome. Die Abstände sind gruppenweise die oben genannten, und, zwischen den Al-Atomen, 2,80 Å; 2,83 Å und 2,85 Å.

DO_{24}-Typ; Ni_3Ti[2]).

Hexagonale Achsen; $Z = 4$.
Für Ni_3Ti ist $a = 5{,}096$ Å; $c = 8{,}304$ Å; $c : a = 1{,}630$.

Raumgruppe: $D_{6h}^{4} - C\,6/m\,m\,c$.

Punktlagen:

2 *Ti* I in (*a*): $0\,0\,0$; $0\,0\,\frac{1}{4}$.
2 *Ti* II in (*c*): $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$.
6 *Ni* I in (*g*): $\frac{1}{2}\,0\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
6 *Ni* II in (*h*): $x\,2x\,\frac{1}{4}$; $2\bar{x}\,x\,\frac{1}{4}$; $x\,\bar{x}\,\frac{1}{4}$; $\bar{x}\,2\bar{x}\,\frac{3}{4}$; $2x\,x\,\frac{3}{4}$; $\bar{x}\,x\,\frac{3}{4}$, mit $x = -\frac{1}{8}$.

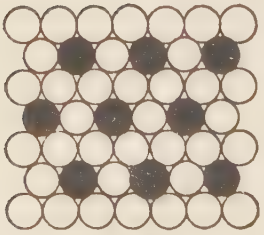


Fig. 9. Ni_3Ti.

Bauprinzipien: Die Struktur ist eine Mischung von hexagonaler und kubischer dichtester Kugelpackung. Die Struktur einer Schicht ist in der Figur 9 gegeben. Identisch mit der 1. Schicht liegen die 3. 5. 7. . . . . Schicht. Zwischen der ersten und dritten Schicht liegt die 2. so, wie bei der hexagonalen Packung. Aber die zwischen der 3. und 5. Schicht befindliche Schicht liegt so, wie bei der kubischen dichtesten Kugelpackung die dritte auf die zweite folgt. Die Identitätsfolge umfaßt also vier Schichten, nicht zwei, wie bei der hexagonalen,

[1]) Ref. s. S. 100.

[2]) Ref. s. S. 98.

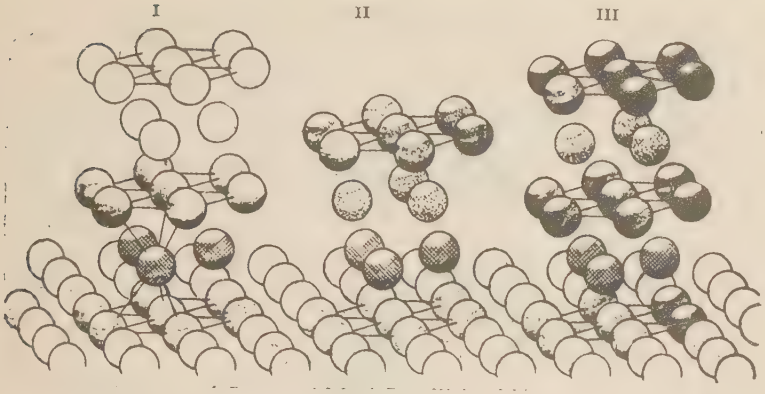


Fig. 10. Kugelpackungen: I hexagonale, II kubische, III Ni_3Ti (hex.).

oder drei, wie bei der kubischen Packung (s. Fig. 10). — Die Abstände in der eigenen Schicht betragen $Ti - Ni = 2{,}548$ Å (6), und $Ti - Ti = 2 \cdot 2{,}548$ Å $= 5{,}096$ Å (6).

$D\,1_3$-Typ; Al_4Ba[1]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Al_4Sr[2]) hat: $a = 4{,}45$ Å; $c = 11{,}05$ Å; $c : a = 2{,}48$. $z = 0{,}38 \pm 0{,}005$.

Abstände: $Sr - Al\,\mathrm{I} = 3{,}42$ Å;
$Sr - Al\,\mathrm{II} = 3{,}55$ Å;
$Sr - Sr = 4{,}45$ Å;
$Al\,\mathrm{I} - Al\,\mathrm{I} = 2{,}65$ Å;
$Al\,\mathrm{I} - Al\,\mathrm{II} = 2{,}65$ Å.

$D\,6_2$-Typ; Antimontetroxyd, Sb_2O_4.

Der Typ und die Beschreibung im SB III, 54 ist zu streichen, da den Röntgenaufnahmen nicht die vermeintliche Substanz zu Grunde lag. Siehe diesen SB, S. 126.

$D\,7_3$-Typ; Thoriumphosphid, Th_3P_4[3]).

Kubische Achsen; $Z = 4$.

Th_3P_4 hat: $a = 8{,}600 \pm 0{,}002$ Å.

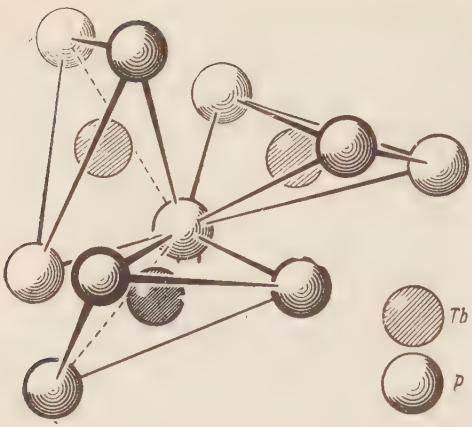
Raumgruppe: $T_d^6 - I\,\bar{4}\,3\,d$.

Punktlagen:

12 Th in (a): $(0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}) + \frac{3}{8}\,0\,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{8}\,0;\ 0\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{8};\ \frac{1}{8}\,0\,\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{8}\,0;\ 0\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8}$,
(oder in (b): $(0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}) + \frac{7}{8}\,0\,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\,\frac{7}{8}\,0;\ 0\,\frac{1}{4}\,\frac{7}{8},\ \frac{5}{8}\,0\,\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\,\frac{5}{8}\,0;\ 0\,\frac{3}{4}\,\frac{5}{8}$).

16 P in (c): $(0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}) + x\,x\,x;\ \frac{1}{2} + x,\ \frac{1}{2} - x,\ \bar{x};\ \bar{x},\ \frac{1}{2} + x,\ \frac{1}{2} - x;\ \frac{1}{2} - x,\ \bar{x},\ \frac{1}{2} + x;\ \frac{1}{4} + x,\ \frac{1}{4} + x,\ \frac{1}{4} + x;\ \frac{3}{4} + x,\ \frac{1}{4} - x,\ \frac{3}{4} - x;\ \frac{3}{4} - x,\ \frac{3}{4} + x,\ \frac{1}{4} - x;\ \frac{1}{4} - x,\ \frac{3}{4} - x,\ \frac{3}{4} + x$, mit: $x = \frac{1}{12} = 0{,}083$

[1]) SB III, 45. [2]) Ref. s. S. 203. [3]) Ref. s. S. 112.



Bauprinzipien und Abstände: Jedes *Th*-Atom ist von 8 *P*-Atomen im gleichen Abstand *Th* — *P* = 2,98 Å umgeben. Je 4 davon bilden ein tetragonal gestrecktes Tetraeder. Jedes *P*-Atom gehört gleichzeitig drei solchen Tetraedern an. Die Figur 11 zeigt die Verkettung der Tetraeder. Der nächste Abstand *P* — *P* beträgt 3,20 Å.

Fig. 11. Thoriumphosphid, Th_3P_4.

$D\,8_3$-Typ; Cu_9Al_4[1]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

$Li_{10}Pb_3$[2]) hat: $a = 10{,}082$ Å.

Die Parameter sind (s. d. Punktlagen bei der Typenbeschreibung von $D\,8_3$):

6 $Li(C_1)$ in (f) mit: $x = 0{,}356$;
6 $Li(C_2)$ in (g) mit: $x = 0{,}856$;
4 $Li(A_1)$ in (e) mit: $x = 0{,}101$;
4 $Li(A_2)$ in (e) mit: $x = 0{,}601$;
4 $Li(B_1)$ in (e) mit: $x = 0{,}828$;
4 $Li(B_2)$ in (e) mit: $x = 0{,}331$;
12 $Li(D_2)$ in (i) mit: $x = 0{,}812$; $z = 0{,}536$;
12 $Pb(D_1)$ in (i) mit: $x = 0{,}312$; $z = 0{,}036$.

Dabei sind die Abstände:

$Li - Li$	$A_1 - A_1$	= 2,88 Å
	$A_2 - A_2$	= 2,88 Å
	$A_2 - C_2$	= 2,94 Å
	$B_1 - C_1$	= 3,07 Å
	$B_2 - C_2$	= 3,06 Å
	$B_2 - D_2$	= 2,90 Å
	$A_1 - B_1$	= 2,93 Å
	$A_1 - C_1$	= 2,94 Å
	$A_2 - D_2$	= 3,08 Å
	$C_1 - D_2$	= 2,89 Å
$Li - Pb$	$B_1 - D_1$	= 2,89 Å
	$C_2 - D_1$	= 2,90 Å
	$A_1 - D_1$	= 3,08 Å
	$D_1 - D_2$	= 3,00 Å.

[1]) SB III, 57.

[2]) Ref. s. S. 113.

EO_7-Typ; Arsenopyrit, $FeAsS$[1]).

Nachtrag: Gudmundit, $FeSbS$[2]) ist zwar schon in der Substanztabelle als im gleichen Typ wie Arsenopyrit kristallisierend aufgeführt. Doch können hier jetzt die genauen Parameter der Atomlagen angegeben werden. In Klammern sind die entsprechenden des Arsenopyrits hinzugefügt. Alle Atome befinden sich in der allgemeinen Lage (*e*) der Raumgruppe $C_{2h}^5 - B\,2_1/d$: $(0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}) + x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};$ $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z;\ \frac{1}{4} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} + z$.

	x	*y*	*z*
Fe	0,00 (0)	$0{,}015_3$ (0)	$0{,}300_0$ (0,275)
Sb(*As*)	$0{,}140_3$ (0,147)	$0{,}130_5$ (0,128)	$-0{,}008_3$ (0)
S	$0{,}155_5$ (0,167)	$0{,}144_5$ (0,132)	$0{,}511_1$ (0,500)

$E\,1_4$-Typ; Tetraphosphornitrilchlorid, $P_4N_4Cl_8$[3]).

Tetragonale Achsen: $Z = 2$.

$P_4N_4Cl_8$ hat: $a = 10{,}82 \pm 0{,}01$ Å; $c = 5{,}95 \pm 0{,}01$ Å: $c : a = 0{,}550$.

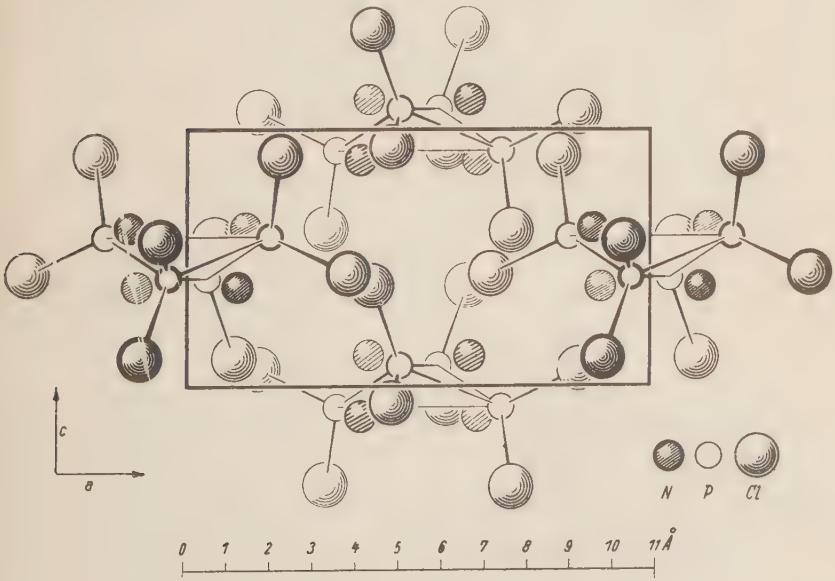


Fig. 12. Tetraphosphornitrilchlorid, $P_4N_4Cl_8$.

Raumgruppe: $C_{4h}^4 - P\,4_2/n$.

Die Atome liegen alle in der achtzähligen Lage (*g*): $x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ y\,\bar{x}\,\bar{z};$ $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;\ \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z,$

mit den Parametern:

[1]) s. SB IV, 30. [2]) Ref. s. S. 122. [3]) Ref. s. S. 128.

	x	y	z
P	$0{,}041_5 \pm 0{,}002$	$0{,}176_5 \pm 0{,}002$	$0{,}42 \pm 0{,}005$
N	$0{,}125 \pm 0{,}003_5$	$0{,}105 \pm 0{,}003_5$	$0{,}61_5 \pm 0{,}007$
Cl I	$0{,}102 \pm 0{,}002$	$0{,}199 \pm 0{,}002$	$0{,}11 \pm 0{,}005$
Cl II	$0{,}057_5 \pm 0{,}002$	$0{,}344_5 \pm 0{,}002$	$0{,}56_5 \pm 0{,}005$

Nachbarschaft:

Atomart	Atom-symmetrie	Anzahl gleichw.	Art Atome	Abstand	Bemerkungen
P	$C_1 - 1$	1	Cl I	$1{,}97_5$	(innerhalb desselben Moleküls)
		1	Cl II	$2{,}01_5$	
		1	N	1,66	
		1	N	1,69	
		2	P	2,93	
N	$C_1 - 1$	1; 1	Cl I	3,18; 2,88	
		1; 1	Cl II	2,71; 3,14	
		2	N	2,85	
Cl I	$C_1 - 1$	1	Cl II	3,17	

Winkel $P - N - P = 123°$,
Winkel $N - P - N = 117°$,
Winkel Cl I $- P - Cl$ II $= 105° 30'$.

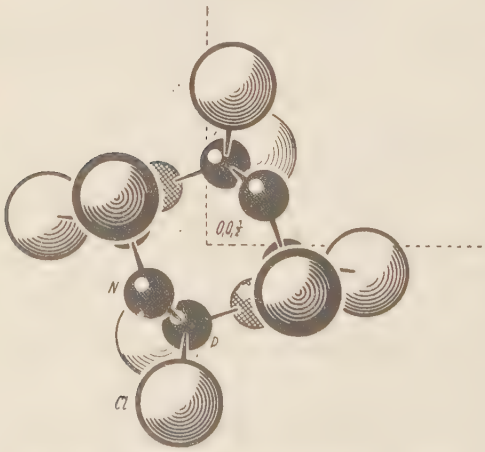


Fig. 13. Tetraphosphornitrilchlorid, $P_4N_4Cl_8$.

Bauprinzipien: Das $P_4N_4Cl_8$-Molekül ist ein achtgliedriger gewellter Ring mit abwechselnden P- und N-Atomen. Die P-Atome unter sich und die N-Atome unter sich bilden je ein tetragonales Bisphenoid, die sich beide jedoch nicht sehr symmetrisch durchdringen. Die Mittelpunkte dieses Bisphenoid-Gebildes liegen für 1 (bzw. 2) Molekeln in den Basismitten, für 1 (bzw. 4) andere in den Mitten der c-Achsen. Die Phosphoratome tragen je zwei Cl-Atome, hantelförmig, jedoch nicht in ganz gleichem Abstand $P - Cl$. Die Ebene $Cl - P - Cl$ liegt schief zu den Basis- und Prismenflächen des Kristalls, der Winkel $Cl - P - Cl$ ist mit 105° 30′ leicht verschieden vom Tetraederwinkel.

$E\,2_4$-Typ; Ammoniumcadmiumchlorid, NH_4CdCl_3[1]).

Nachtrag: In einer späteren Untersuchung anderer Forscher[2]) werden, bei gleicher Raumgruppe und Atomlage, nur wenig verschiedene Parameter gefunden[3]):

	x	y
Cd	0,164	0,057
Cl I	0,286	0,208
Cl II	0,172	0,494
Cl III	0,021	0,926
NH_4	0,425	0,828

Die Gitterkonstanten sind:

	a	b	c	$a:b:c$
NH_4CdCl_3	9,00	14,90	3,96	0,6040 : 1 : 0,2658
$RbCdCl_3$	9,01	14,93	4,01	0,6035 : 1 : 0,2686

Abstände: Cd — Cl II (2) = 2,64 Å
Cd — Cl I (1) = 2,49 Å
Cd — Cl III (3) = 2,67 Å.

$E\,2_6$-Typ; Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristalle, $KMg(H_2O)_6(Cl,Br)_3$[4]).

Tetragonale Zelle; $Z = 4$.

Für den Mischkristall mit 75 Atom% Br ist $a = 13{,}51_9 \pm 0{,}004$ Å; $c = 6{,}77_5 \pm 0{,}002$ Å; $c:a = 0{,}501_1 \approx \frac{1}{2}$.

Raumgruppe: $C_{4h}^3 - P\,4/n$.

Punktlagen:

4 Mg in (e): $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}$.
2 K I in (a): 0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$.
2 K II in (c): $0\,\frac{1}{2}\,z$; $\frac{1}{2}\,0\,\bar{z}$, mit $z_{K\,II} = 0{,}08$.
2 Hal I in (b): $0\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
2 Hal II in (c), mit $z_{Hal\,II} = 0{,}58$.
8 Hal III in (g): $x\,y\,z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$;
$\bar{y}\,x\,\bar{z}$; $y\,\bar{x}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, z$; $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, z$,
mit $x_{Hal\,III} \approx 0$; $y_{Hal\,III} \approx \frac{1}{4}$; $z_{Hal\,III} = 0{,}008 \pm 0{,}001$.
8 H_2O I in (g) mit: $x_{H_2O\,I} = 0{,}30$; $y_{H_2O\,I} = 0{,}30$; $z_{H_2O\,I} = 0{,}78$.
8 H_2O II in (g) mit: $x_{H_2O\,II} = 0{,}29$; $y_{H_2O\,II} = 0{,}10$; $z_{H_2O\,II} = 0{,}58$.
8 H_2O III in (g) mit: $x_{H_2O\,III} = 0{,}09$; $y_{H_2O\,III} = 0{,}22$; $z_{H_2O\,III} = 0{,}58$.

---

[1]) SB VI, 13. [2]) Ref. s. S. 115.

[3]) Dabei sind die Indizes der Cl-Ionen Cl II und Cl III des Referates vertauscht. Ferner ist im Referat bei dem dortigen Cl II das vierte Indextripel der Punktlage 4 (c) von $D_{2h}^{16} - P\,n\,a\,m$, für das dortige Cl III und NH_4 das dritte Indextripel als Ausgang genommen (im Vergleich mit den Werten der Typenbeschreibung von $E\,2_4$). Schließlich hat eine Nullpunktsverschiebung um $[0\,0\,\frac{1}{2}]$ stattgefunden.

[4]) Ref. s. S. 115.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichwert.	Art Nachbarn	Abstand	Konfiguration
Mg	$C_i - \bar{1}$	2	H_2O I	~ 2,14	fast reguläres Oktaeder
		2	H_2O II	~ 2,16	
		2	H_2O III	~ 2,25	
		2	*Hal* I	4,79	
		2	*Hal* II	4,82	
		8	*Hal* III	4,83	
		4	*K* I	5,86	annähernd Würfel
		4	*K* II	6,19	
K I	$S_4 - \bar{4}$	2	*Hal* I	3,39	fast reguläres Oktaeder
		4	*Hal* III	3,39	
K II	$C_4 - 4$	2	*Hal* II	3,39	fast reguläres Oktaeder
		4	*Hal* III	3,42	
Hal I	$S_4 - \bar{4}$	4	H_2O III	~ 3,32	
Hal II	$C_4 - 4$	4	H_2O II	~ 3,42	
Hal III	$C_1 - 1$	1; 1	H_2O I	~ 3,18; ~ 3,12	
		1	H_2O II	~ 3,14	
		1	H_2O III	~ 3,24	

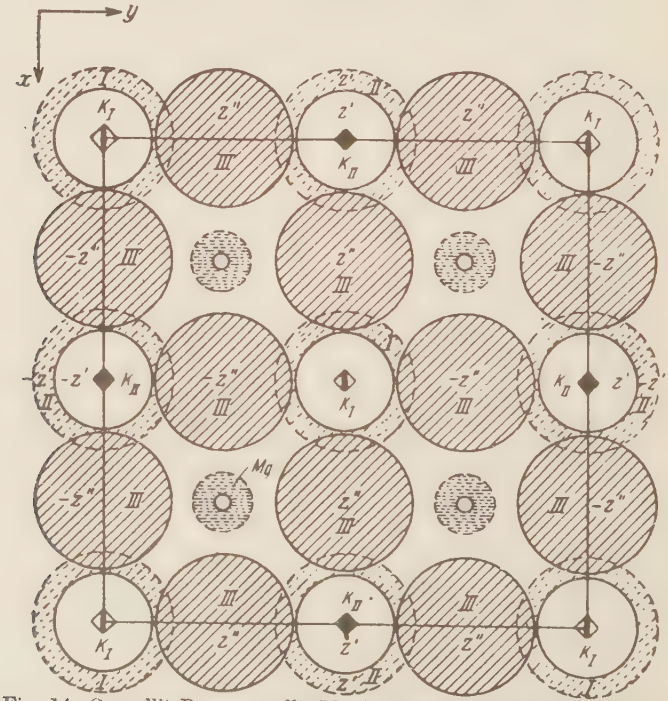


Fig. 14. Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristall, $KMg(H_2O)_6(Cl, Br)_3$. Projektion auf die *a b*-Ebene.

Zwischen den Halogenionen bestehen folgende Abstände (Hydratationslücken): 4,46; 4,75; 4,79; 4,83; 5,15.

Bauprinzipien; Wäre die geringe Verschiebung der *K* II- und *Hal* II-Ionen in der *c*-Richtung nicht vorhanden, so würde das Gitter unter Halbierung der *a*-Achsen exakt dem Perowskit-Typ (*E* 2_1-Typ, als *G* 5-Typ in SBI, S. 300) entsprechen, mit einem Elementarkörper von $^1/_4$ des angegebenen. Die Veränderung ist auf den

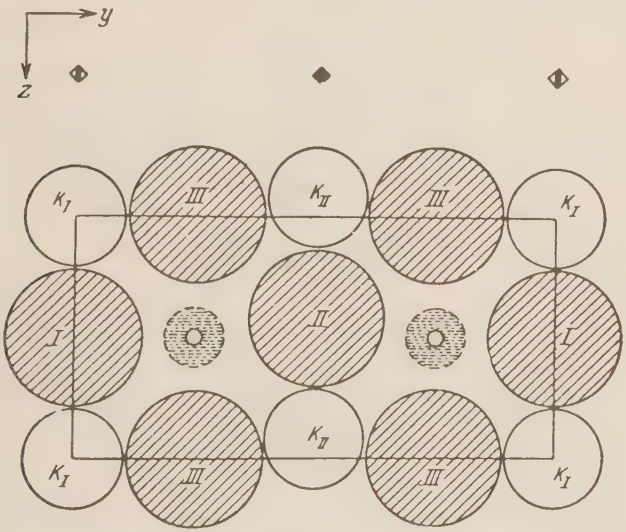


Fig. 15. Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristall, $KMg(H_2O)_6(Cl, Br)_3$. Projektion auf die *bc*-Ebene.

Einfluß der Wassermolekeln zurückzuführen, wodurch charakteristische kubische Symmetrieelemente zerstört werden. Ein leicht verbogenes und verdrehtes Wasseroktaeder um das Mg^{++}-Ion zentriert die $^1/_4$-Elementarwürfel, an dessen Ecken und Kantenmitten die anderen Ionen mit nur leichter Verschiebung längs der *c*-Achse wie beim Perowskit sitzen. — Die Halogen-Ionen Cl^- und Br^- sind statistisch verteilt.

Dieses Gitter besteht nur zwischen 12, 2 und 85 Atom-% *Br*. Von 0—12,2 Atom-% *Br* besteht das Gitter des gewöhnlichen Carnallits $KMg(H_2O)_6Cl_3$, welches rhombisch-pseudohexagonal ist[1]). Von 85—100 Atom-% *Br* ist das Gitter rhombisch-pseudotetragonal und noch nicht erforscht.

Über den Gang der Gitterkonstanten und deren Abweichung vom Vegardschen Gesetz s. das Referat S. 116.

[1]) J. Leonhardt, Kali und verwandte Salze **24** (1930), Heft 15—18, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1927 A. S. 381. SB I, 338 und SB II, 329.

$E\,3_5$-Typ; Kaliumtetrachlorostannat(IV)-Monohydrat, $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ [1]).

Rhombische Achsen; $Z = 4$.

Für $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ ist: $a = 8{,}21$ Å; $b = 12{,}05$ Å; $c = 9{,}10$ Å; $a : b : c = 0{,}681 : 1 : 0{,}755$.

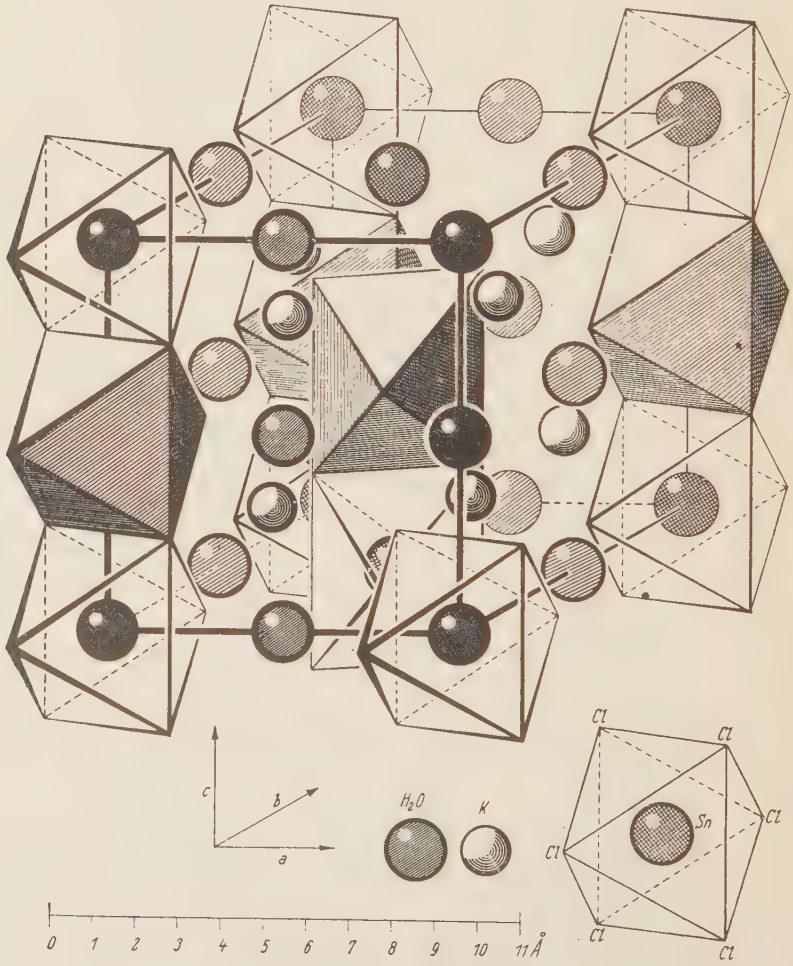


Fig. 16. $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$.

[1]) Ref. s. S. 118.

Raumgruppe: $D_{2h}^{16} - P\,b\,n\,m$.

Punktlagen:

4 *Sn* in (*a*) 0 0 0; 0 0 $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$.

8 *Cl* I in (*d*): $x\,y\,z$; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\bar{z}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$; x, y, $\frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, z;
mit: $x_{Cl\,I} = 0{,}12$; $y_{Cl\,I} = 0{,}25$; $z_{Cl\,I} = -0{,}033$;

4 *Cl* II in (*c*): $x\,y\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{4}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\frac{3}{4}$,
mit: $x_{Cl\,II} = 0{,}21$; $y_{Cl\,II} = -0{,}05$;

4 *Cl* III in (*c*) mit: $x_{Cl\,III} = 0{,}79$; $y_{Cl\,III} = -0{,}05$;

4 *K* I in (*c*) mit: $x_{K\,I} = 0{,}34$; $y_{K\,I} = 0{,}20$;

4 *K* II in (*c*) mit: $x_{K\,II} = 0{,}60$; $y_{K\,II} = 0{,}825$;

4 H_2O in (*b*): $\frac{1}{2}$ 0 0; $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$; 0 $\frac{1}{2}$ 0; 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichwert.	Art Nachbarn	Abstand	Konfiguration
Sn	$C_i - \bar{1}$	2	*Cl* I	3,15	nahezu reguläres Oktaeder
		2	*Cl* II	2,95	
		2	*Cl* III		
Cl I	$C_1 - 1$	4	*K* I u. *K* II	3,10; 3,15; 3,20; 3,30	
Cl II, *Cl* III	$C_s - m$	4	*K* I u. *K* II	3,05; 3,10; 315; 3,50	
		2	H_2O	3,30	
K I	$C_s - m$	6	*Cl* I; *Cl* II; *Cl* III	3,05—3,50	
K II	$C_s - m$	6	*Cl* I; *Cl* II; *Cl* III	3,05—3,50	
		2	H_2O	3,20	
H_2O	$C_i - \bar{1}$	4	*Cl*	3,30	
		2	*K*	3,20	

Bauprinzipien: Je sechs Chloratome umgeben ein *Sn*-Atom nahezu oktaedrisch, doch hat jedes Oktaeder mit dem in der *c*-Achse in halber Höhe folgenden die eine Kante gemeinsam. Es bilden sich so Oktaeder-Bänder längs der *c*-Achse, die zu dem *a*-*b*-Kreuz etwas gedreht sind. Das Band, das sich über der Mitte der *ab*-Ebene aufrichtet, hat die entgegengesetzte Drehung wie die über den Ecken. Die Kaliumatome und die Wassermolekeln sind zwischen diesen Bändern längs der *c*-Richtung ziemlich gleichmäßig verteilt und ketten sie aneinander.

$E\,8_1$-Typ; Koppit, $R_2Q_2X_7$ (R = *Ca, Ce, Na, K*; Q = *Nb, Fe*; X = *O, OH, F*) [1].

Nachtrag zur Substanztabelle:

Im gleichen Typ kristallisiert Ralstonit[2]), mit der Zusammensetzung: $(Al, Mg)_2Na_{0,35}[(H_2O)_{0,875}(F, OH)_6]$. Das Mineral hat die Gitterkonstante: $a = 9{,}87$ Å. Die Atomlagen sind in der Raumgruppe $O_h^7 - F\,d\,3\,m$:

48 (*F, OH*) in 48 (*f*): $x\,0\,0$; usw., mit $x = 0{,}19$;
16 (*Al, Mg*) in (16 (*c*): $\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}$; usw.
2,8 *Na* in 16 (*d*): $\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}$; usw.
7 H_2O in 8 (*b*): $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; usw.,

die beiden letzten Lagen können nur unvollständig besetzt sein.

Die Atomabstände sind: $F - F = 2{,}60 - 2{,}65$ Å; $F - (Al, Mg) = 1{,}86$ Å; $F - Na = 2{,}54$ Å; $F - H_2O = 3{,}06$ Å; $Na - H_2O = 2{,}14$ Å.

In der zu Grunde liegenden Originalarbeit[2]) zählt eine Tabelle die in diesen Strukturtyp gehörigen bisher untersuchten Substanzen auf. Sie wird hierunter wiedergegeben. Doch ist dem Koppit gegenüber eine Vertauschung der Lagen (*c*) und (*d*) vorgenommen, so daß bei Ralstonit eine ungewöhnliche Koordinationsumgebung sowohl für *Al* als auch für *Na* herauskommt. Auch liegt das größere *Na*-Ion in den im Koppit für die kleineren Atome vorgesehenen Plätzen, das Umgekehrte gilt für die *Al*- und *Mg*-Atome.

Substanz	Gitterkonstante	16 (*c*)	16 (*d*)	48 (*f*)	x	8 (*b*)	SB
Pyrochlor, synthetisch	10,38	*Nb*	*Na, Ca*	*O*	0,20	*F*	II, 58, 350ff.
Pyrochlor, natürlich	10,34	*Nb, Ti, Ta*	*Ca, Na, Ce* usw.	*O, F*	0,20	*F, O*	
Koppit	10,37	*Nb, Fe*	*Ca, Ce Na, K*	*O*	0,19	*O, OH, F*	
Romeit	10,26	*Sb*	*Ca, Na, Mn*	*O*	0,20	*OH(F)*	
Schneebergit	10,30	*Sb*	*Ca, Na, Fe*	*O*		*OH*	
Lewisit	10,27	*Sb, Ti*	*Ca, Fe, Na, Mn*	*O, OH*			
Pytrhit	10,41	*Nb, Ta, Ti*	*Ca, Na, Fe*	*O*		*OH, F*	
Mikrolith	10,38	*Ta, Nb*	*Ca, Na, Fe*	*O*		*OH, F*	VI, 132
Bindheimit	10,41	*Sb*	*Pb*	*O*		*O*	V, 106
Ralstonit	9,87	13 *Al*, 3 *Mg*	3 *Na*	31 *F*, 17 *OH*	0,19	7 H_2O	VII, 127
Sb_3O_6OH	10,28	16 *Sb*(V)	8 *Sb*(III)	*O*	0,21	8 *OH*	VI, 113
$BiTa_2O_6F$	10,46	16 *Ta*	8 *Bi*	*O*	0,21	8 *F*	VII, 126
$NaSbO_3$	10,20	16 *Sb*	16 *Na*	*O*	0,21		VI, 119, 120
$AgSbO_3$	10,23	16 *Sb*	16 *Ag*	*O*	0,21		

[1]) SB II, 58.

[2]) Ref. s. S. 127.

$F\,2_1$-Typ; Kaliumoctocyanomolybdat(IV)-Dihydrat, $K_4[Mo(CN)_8].2\,H_2O$[1]).

Rhombische Achsen; $Z = 4$.

$K_4Mo(CN)_8 \cdot 2\,H_2O$ hat: $a = 16{,}55$ Å; $b = 11{,}70$ Å; $c = 8{,}68$ Å; $a : b : c = 0{,}7073 : 1 : 0{,}3709$.

Raumgruppe: $D_{2h}^{16} - P\,n\,m\,a$.

Punktlagen:

4 *Mo* in (*c*): $x\,\frac{1}{4}\,z$; $\bar{x}\,\frac{3}{4}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$,
mit $x_{Mo} = 0{,}135$; $z_{Mo} = 0{,}094$;

8 *K* I in (*d*): $x\,y\,z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; $x, \frac{1}{2} - y, z$; $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$,
mit $x_{K\,I} = 0{,}147$; $y_{K\,I} = 0{,}042$; $z_{K\,I} = 0{,}690$;

4 *K* II in (*c*) mit: $x_{K\,II} = 0{,}363$; $z_{K\,II} = 0{,}530$;
4 *K* III in (*c*) mit: $x_{K\,III} = -0{,}037$; $z_{K\,III} = 0{,}477$;
8 *C* I in (*d*) mit: $x_{C\,I} = 0{,}036$; $y_{C\,I} = 0{,}150$; $z_{C\,I} = 0{,}180$;
8 *C* II in (*d*) mit: $x_{C\,II} = 0{,}168$; $y_{C\,II} = 0{,}070$; $z_{C\,II} = 0{,}072$;
4 *C* III in (*c*) mit: $x_{C\,III} = 0{,}059$; $z_{C\,III} = -0{,}090$;
4 *C* IV in (*c*) mit: $x_{C\,IV} = 0{,}214$; $z_{C\,IV} = -0{,}105$;
4 *C* V in (*c*) mit: $x_{C\,V} = 0{,}264$; $z_{C\,V} = 0{,}175$;
4 *C* VI in (*c*) mit: $x_{C\,VI} = 0{,}140$; $z_{C\,VI} = 0{,}340$;
8 *N* I in (*d*) mit: $x_{N\,I} = -0{,}009$; $y_{N\,I} = 0{,}080$; $z_{N\,I} = 0{,}210$;
8 *N* II in (*d*) mit: $x_{N\,II} = 0{,}181$; $y_{N\,II} = -0{,}025$; $z_{N\,II} = 0{,}055$;
4 *N* III in (*c*) mit: $x_{N\,III} = 0{,}015$; $z_{N\,III} = -0{,}210$;
4 *N* IV in (*c*) mit: $x_{N\,IV} = 0{,}256$; $z_{N\,IV} = -0{,}216$;
4 *N* V in (*c*) mit: $x_{N\,V} = 0{,}325$; $z_{N\,V} = 0{,}214$;
4 *N* VI in (*c*) mit: $x_{N\,VI} = 0{,}140$; $z_{N\,VI} = 0{,}467$;
8 *O* in (*d*) mit: $x_O = 0{,}110$; $y_O = -0{,}050$; $z_O = 0{,}400$.

Bauprinzipien und Nachbarschaft: Der Bau des Kristalls läßt keine hervorstechenden Regelmäßigkeiten erkennen. Vorhanden ist das Anion $Mo(CN)_8^{4-}$ in vierzähliger Lage und das Kation K^+ in sechzehnfacher Vervielfältigung, das sich, ebenso wie die 8 Wassermolekeln, unregelmäßig dazwischen gruppiert (s. die Projektionen). Von Interesse ist wesentlich der Bau des Anions.

Dieses benötigt bei seiner Lage im Symmetriegerüst eigentlich nur die Symmetrie einer Spiegelebene. Indessen ist die Anordnung der Atome derartig, daß, bei geringer Idealisierung die Symmetrie $D_{2d} - \bar{4}\,2\,m$ herauskommt, s. die Fig. 19. Die durch die $V_d - \bar{4}$-Achse zusammengehörigen *CN*-Gruppen sind durch gleiche Schraffierung hervorgehoben. In derselben Weise, wie sich bei einem Würfel die eingezeichneten beiden regulären Tetraeder durchdringen, sind hier zwei tetragonale Bisphenoide ineinandergestellt. Doch sind diese beiden Bisphenoide nicht kongruent: das eine ist längs der tetragonalen Achse gestreckt, das andere gestaucht. — Die

[1]) Ref. s. S. 132.

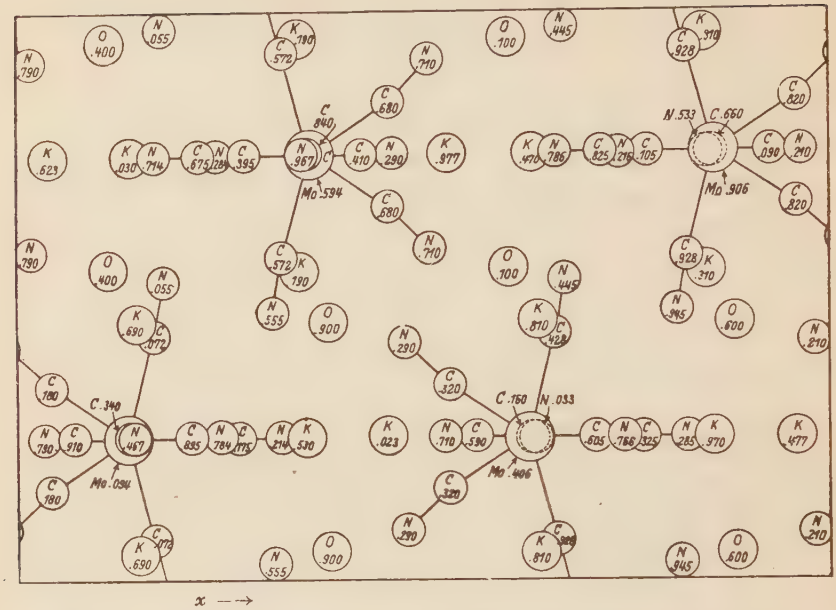


Fig. 17. Kaliumoctocyanomolybdat(IV)-Dihydrat, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$. Projektion auf die $a\,b$-Ebene.

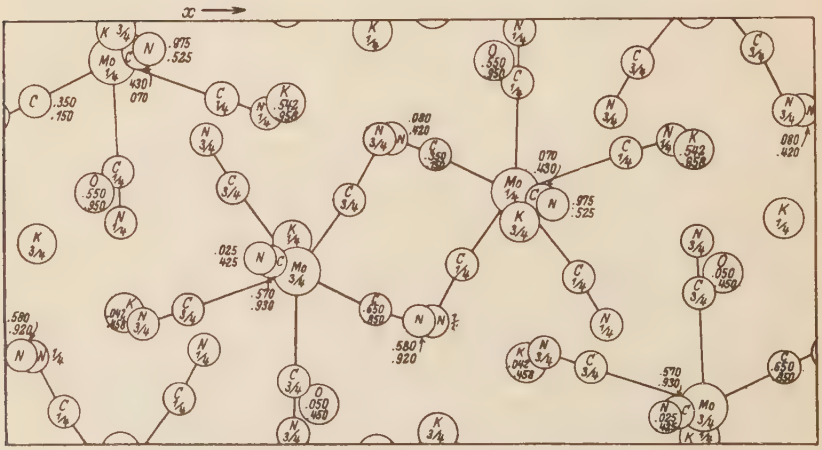


Fig. 18. Kaliumoctocyanomolybdat(IV)-Dihydrat, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$. Projektion auf die $a\,c$-Ebene.

Abweichungen von dieser Idealisierung können aus der Nachbarschaftstabelle entnommen werden. — Das zentrale *Mo*-Atom und die *C*- und *N*-Atome jeder $C \equiv N$-Gruppe liegen in einer geraden Linie.

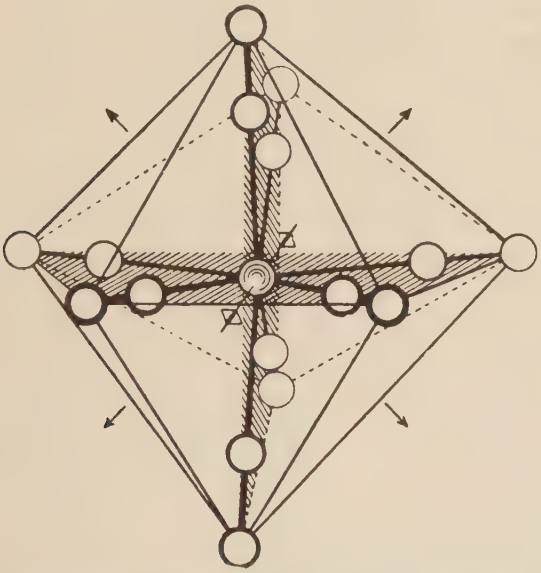


Fig. 19. Kaliumoctocyanomolybdat(IV)-Dihydrat, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$. Molekülbild des Anions.

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichwert.	Art Nachb.	Abstand	Konfiguration
Mo	$C_s - m$	2	*C* I	2,14	siehe im Text. Abstand im Mittel 2,15
		2	*C* II	2,17	
		1	*C* III	2,04	
		1	*C* IV	2,16	
		1	*C* V	2,24	
		1	*C* VI	2,14	
		8	*N*	3,29	(im Mittel)

Die Abstände $C - N$ betragen 1,07 bis 1,21 Å, im Mittel 1,15 Å, was der Dreifach-Bindung entspricht. — Die Umgebung der drei *K*-Atomarten ist unregelmäßig[1]).

[1]) Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Tabelle der zahlreichen Abstände.

$F\,4_1$-Typ; Eisenenneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$[1]).

Hexagonale Achsen; $Z = 2$.

Eisenenneacarbonyl hat: $a = 6{,}45$ Å; $c = 15{,}98$ Å; $c : a = 2{,}477_5$.

Raumgruppe: $C_{6h}^2 - C\,6_3/m$.

Punktlagen:

$4\,Fe$ in (f): $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,z$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{z}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z$, mit $z_{Fe} = 0{,}173$.

$6\,C$ I in (h): $x\,y\,\frac{1}{4}$; $\bar{y}, x - y, \frac{1}{4}$; $y - x, \bar{x}, \frac{1}{4}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\frac{3}{4}$; $y, y - x, \frac{3}{4}$; $x - y, x, \frac{3}{4}$; mit: $x_{C\,\mathrm{I}} = 0{,}32$; $y_{C\,\mathrm{I}} = 0{,}86$.

$6\,O$ I in (h), mit: $x_{O\,\mathrm{I}} = 0{,}315$; $y_{O\,\mathrm{I}} = 0{,}055$.

$12\,C$ II in (i): $x\,y\,z$; $\bar{y}, x - y, z$; $y - x, \bar{x}, z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $y, y - x, \bar{z}$; $x - y, x, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $y, y - x, \frac{1}{2} + z$; $x - y, x, \frac{1}{2} + z$; $x, y, \frac{1}{2} - z$; $\bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z$; $y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$, mit: $x_{C\,\mathrm{II}} = 0{,}35$; $x_{C\,\mathrm{II}} = 0{,}43$; $z_{C\,\mathrm{II}} = 0{,}11$;

$12\,O$ II in (i) mit: $x_{O\,\mathrm{II}} = 0{,}36$; $y_{O\,\mathrm{II}} = 0{,}285$; $z_{O\,\mathrm{II}} = 0{,}07$.

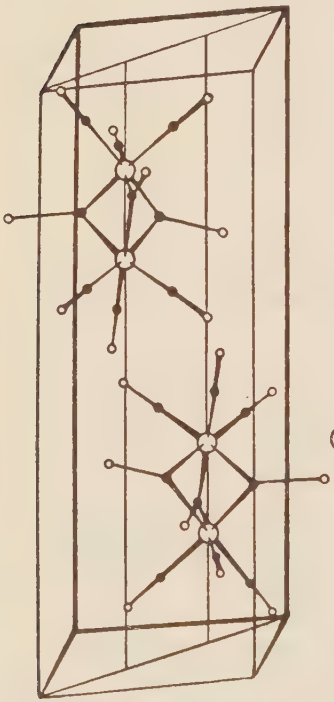


Fig. 20. Eisenenneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$.

Bauprinzipien und Nachbarschaft: Durch die Mitte des Moleküls geht eine horizontale Spiegelebene, auf der in 120° Winkelabstand drei *CO*-Gruppen liegen. Jedes dieser *C*-Atome bindet ein über und ein unter der Spiegelebene liegendes *Fe*-Atom mit einer Valenz, so daß das *O*-Atom zweiwertig gebunden ist. An jedes Ende des Moleküls, an die *Fe*-Atome, sind je drei *CO*-Gruppen einzeln und symmetrisch angeheftet, die dreiwertig ($C \equiv O$) verbunden sind. Das *Fe*-Atom ist sechs-koordiniert, die 6 *C*-Atome jeder Seite bilden ein mäßig verzerrtes Oktaeder (s. Fig. 20).

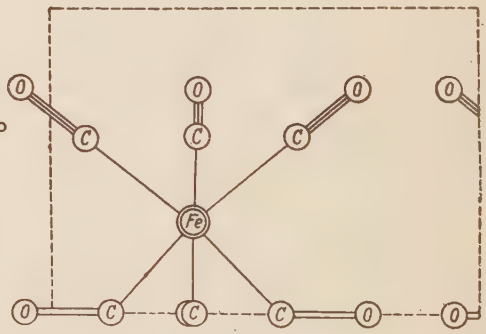


Fig. 21. Eisenenneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$.

Die Molekelmittelpunkte liegen in der Anordnung der dichtesten hexagonalen Packung, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$.

[1]) Ref. s. S. 131.

Die Abstände betragen im Molekül:

$Fe - Fe$	2,46 Å;
$Fe - C$ $(C \equiv O)$	1,9 Å;
$Fe - C$ $(C = O)$	1,8 Å;
$C \equiv O$	1,15 Å;
$C = O$	1,3 Å.

Zwischen den Molekülen:

$O - O$ in den endständigen Gruppen $(C \equiv O)$ 3,2 Å; 3,65 Å; 3,3 Å; 3,1 Å.

$O - O$ seitwärts, zwischen den $C = O$-Gruppen 3,25 Å; 3,65 Å.

Die Winkel im Molekül sind:

zwischen den $(OC) - Fe$-Bindungen: 94°,
zwischen den $Fe - C$-Bindungen: 78°,
$Fe - C - Fe$: 87°.

Die Abstandswerte sind auf 0,05 Å, die Winkelwerte auf $\pm$ 4° genau.

$G\,2_2$-Typ; Neodymbromat-Enneahydrat, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$[1]).

Hexagonale Achsen; $Z = 2$.
$Nd(BrO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ hat: $a = 11{,}73 \pm 0{,}02$ Å; $c = 6{,}76 \pm 0{,}02$ Å; $c : a = 0{,}5763$.

Raumgruppe: $C_{6v}^4 - C\,6\,m\,c$.

Punktlagen:

2 *Nd* in (*b*): $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2} + z$, mit $z_{Nd} = 0{,}25$;
6 *Br* in (*c*): $x\ \bar{x}\ z$; $x\ 2x\ z$; $2\bar{x}\ \bar{x}\ z$; $\bar{x}, x, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2} + z$; $2x, x, \frac{1}{2} + z$,
mit: $x_{Br} = 0{,}130 \pm 0{,}002$; $z_{Br} = 0{,}73 + 0{,}03 - 0{,}01$;
6 *O*(*A*) in (*c*): mit $x_{O(A)} = 0{,}425 \pm 0{,}01$; $z_{O(A)} = 0{,}49 \pm 0{,}01$;
6 *O*(*A'*) in (*c*): mit $x_{O(A')} = 0{,}425 \pm 0{,}01$; $z_{O(A')} = 0{,}01 \pm 0{,}01$;
6 *O*(*B*) in (*c*): mit $x_{O(B)} = 0{,}215 \pm 0{,}01$; $z_{O(B)} = 0{,}25 \pm 0{,}01$:
12 *O*(*C*) in (*d*): $x\ y\ z$; $\bar{y}$, $x - y, z$; $y - x, \bar{x}, z$;
$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $y, y - x, \frac{1}{2} + z$; $x - y, x, \frac{1}{2} + z$;
$\bar{y}\ \bar{x}\ z$; $x, x - y, z$; $y - x, y, z$;
$y, x, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, y - x, \frac{1}{2} + z$; $x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$,

mit: $x_{O(C)} = 0{,}065 \pm 0{,}005$; $y_{O(C)} = 0{,}365 \pm 0{,}005$; $z_{O(C)} = 0{,}75 \pm 0{,}01$;
6 *O*(*D*) in (*c*): mit $x_{O(D)} = 0{,}105 \pm 0{,}01$; $z_{O(D)} = 0{,}53 \pm 0{,}0?$.

---

[1]) Ref. s. S. 135.

Nachbarschaft:

Atomart	Atom-symmetrie	Anzahl gleichwert.	Art Nachbarn	Abstand	Konfiguration
Nd	$C_{3v} - 3\,m$	3	$O(A)$	2,47	Ecken eines dreiseitigen Prismas
		3	$O(A')$		
		3	$O(B)$	2,57	Dreieck
Br	$C_s - m$	2	$O(C)$	1,74	Dreieckpyramide, mit *Br* als Spitze
		1	$O(D)$		
$O(A)(O(A'))$	$C_s - m$	2	$O(A)\,(O(A'))$	3,22	Dreieck
		2	$O(B)$	2,72	
		1	$O(A')\,(O(A))$	3,25	
$O(B)$	$C_s - m$	4	$O(A)$ und $O(A')$	2,72	
$O(C)$	$C_1 - 1$	1	$O(C)$	2,75	Dreieck
		1	$O(D)$		
$O(D)$	$C_s - m$	2	$O(C)$	2,75	Dreieck

Bauprinzipien: Die neun OH_2-Molekeln sind eng an das zentrale *Nd*-Atom herangerückt und bilden mit ihm ein $Nd(H_2O)_9^{+++}$-Ion. Dieses Ion hat in sich die Symmetrie $D_{3h} - 6\,2\,m$, ein dreiseitiges Prisma, an dessen Ecken 6 Sauerstoffatome sitzen, die drei weiteren sind über die Flächenmitten radial etwas herausgerückt, in der Mitte das *Nd*-Atom. Die *Nd*-Atome bzw. die $Nd(H_2O)_9^{+++}$-Ionen bilden eine gestauchte hexagonale Packung. Die BrO_3^--Ionen sind dreieckig um das Kation herumgruppiert (Symmetrie $C_{3v} - 3\,m$)

Die Kettung der BrO_3-Gruppen um das zentrale Kation erfolgt durch Wasserstoffbindung. Es sind Ketten längs der *c*-Achse, sowohl der Kationen wie der Anionen zu unterscheiden.

Die Polarität der Struktur, makroskopisch bezeugt durch Pyroelektrizität, wird durch das eine Sauerstoffatom $O(D)$ der BrO_3-Gruppe bewirkt, das bei der angegebenen Struktur einsinnig nach einer Richtung der *c*-Achse orientiert ist. Dies wird zwar für eine BrO_3-Kette stets die gleiche Richtung sein. Doch ist es denkbar, daß eine oder einige Ketten in entgegengesetzter Richtung orientiert sind, das Sauerstoffdreieck der BrO_3-Gruppe gedreht ist. Solche Orientierung vermag einige Intensitäten besser wiederzugeben, so daß sie wahrscheinlich gemacht wird. Doch schließt die experimentelle Polarität eine gleich große Anzahl beider Kettenrichtungen etwa mit statistischer Verteilung aus.

HO_4-Typ; Scheelit, $CaWO_4$[1]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

Cäsiumfluorochromat[2]) $CsCrO_3F$, hat: $a = 5{,}71_5 \pm 0{,}005$ Å; $c = 14{,}5 \pm 0{,}1$ Å; $c : a = 2{,}54$.

Die Parameter der Sauerstoff- und Fluoratome sind nicht genau bestimmbar, dürften aber dieselben sein wie bei $KCrO_3F$[3]).

[1]) SB I, 347; SB II, 83; SB III, 91; SB VI, 18.

[2]) Ref. s. S. 136.

[3]) s. SB VI, 18, 101.

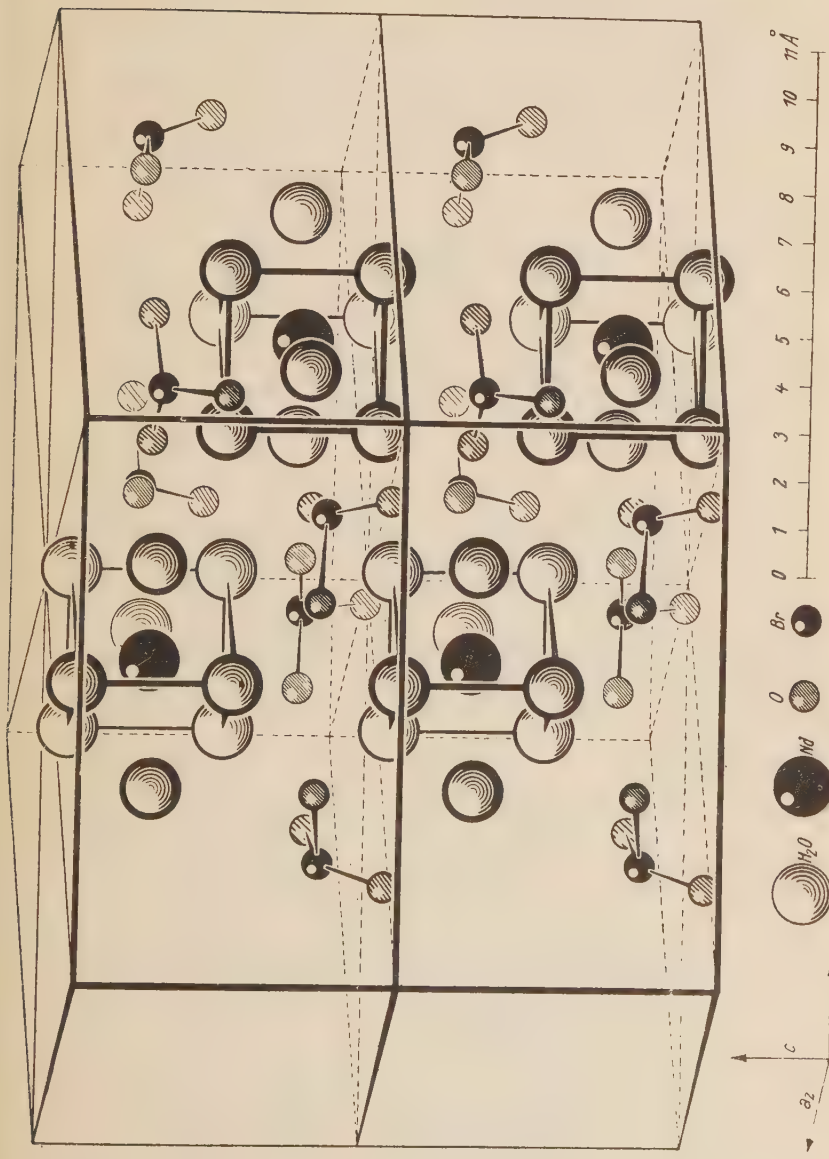


Fig. 22. Neodymbromat-Enneahydrat $Nd[BrO_3]_3 . 9\,H_2O$.

$H2_7$-Typ; Adamin, $Zn_2[OH\ AsO_4]$[1].

Nachtrag zur Substanztabelle:

Libethenit[2]), $Cu_2[OH \cdot PO_4]$ hat: $a = 8{,}43$ Å; $b = 8{,}08$ Å; $c = 5{,}90$ Å; $a : b : c = 1{,}04 : 1 : 0{,}730$.

Die Lagen der Atome seien zum Vergleich in derselben Tabellenform angegeben, wie im SB VI, 22:

	x	y	z	Lage in $D_{2h}^{12} - P\,n\,n\,m$
OH	0,116	— 0,139	0	g
O_B	0,078	— 0,158	0,500	g
O_C	0,125	0,380	0	g
O_D	0,236	0,139	0,250	h
P	0,244	0,252	0	g
Cu I	0	0	0,250	e
Cu II	— 0,122	0,357	0	g

Die Abstände betragen in Å:

in den PO_4-Tetraedern:

$P - O = 1{,}67;\ 1{,}44;\ 1{,}73;$

in den $CuO_4(OH)_2$-Oktaedern:

$Cu - O = 2{,}05;\ 2{,}28;$ $\quad Cu - OH = 2{,}10;$

in den „pseudotrigonalen" Bipyramiden $CuO_4(OH)$:

$Cu - O = 1{,}91;\ 2{,}08;\ 2{,}05;$ $\quad Cu - OH = 1{,}84.$

$H4_{23}$-Typ; Manganleonit, $K_2Mn[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$[3]).

Monokline Achsen; $Z = 4$.

Manganleonit hat: $a = 11{,}986$ Å; $b = 9{,}57$ Å; $c = 9{,}95$ Å; $\beta = 85°$; $a : b : c = 1{,}2524 : 1 : 1{,}0397$.

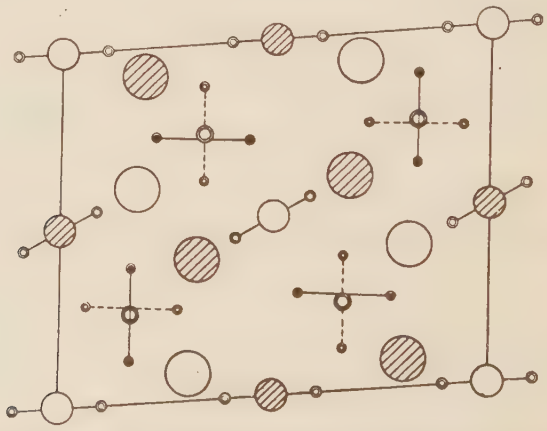


Fig. 23. Manganleonit, $K_2Mn[SO_4]_2 \cdot 4\,H_2O$. Projektion auf die $a\,c$-Ebene.

[1]) s. SB V, 17; SB VI, 22. [2]) Ref. s. S. 143. [3]) Ref. s. S. 140.

Raumgruppe: $C\,\frac{3}{2h} - C\,2/m$.

Punktlagen:

2 *Mn* I in (*a*): 0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$;
2 *Mn* II in (*d*): $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$;
4 *K* I in (*i*): $x\,0\,z$; $\bar{x}\,0\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, z$: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \bar{z}$,
mit: $x_{K\,I} = 0{,}306$; $z_{K\,I} = 0{,}075$.
4 *K* II in (*i*): mit $x_{K\,II} = 0{,}180$; $z_{K\,II} = 0{,}600$;
8 *S* in (*j*): $x\,y\,z$; $x\,\bar{y}\,z$; $\bar{x}\,y\,\bar{z}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$;
$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$,
mit: $x_S = 0{,}166$; $x_S = 0{,}250$; $z_S = 0{,}250$;
8 *O* I in (*j*) mit: $x_{O\,I} = 0{,}166$; $y_{O\,I} = 0{,}340$; $z_{O\,I} = 0{,}125$;
8 *O* II in (*j*) mit: $x_{O\,II} = 0{,}166$; $y_{O\,II} = 0{,}340$; $z_{O\,II} = 0{,}375$;
8 *O* III in (*j*) mit: $x_{O\,III} = 0{,}063$; $y_{O\,III} = 0{,}160$; $z_{O\,III} = 0{,}270$;
8 *O* IV in (*j*) mit: $x_{O\,IV} = 0{,}284$; $y_{O\,IV} = 0{,}160$; $z_{O\,IV} = 0{,}250$;
8 H_2O I in (*j*) mit: $x_{H_2O\,I} = 0{,}104$; $y_{H_2O\,I} = 0{,}200$; $z_{H_2O\,I} = -0{,}028$;
8 H_2O II in (*j*) mit: $x_{H_2O\,II} = 0{,}415$; $y_{H_2O\,II} = 0{,}200$; $z_{H_2O\,II} = 0{,}445$.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl und Art d. gleichwert. Nachbarn	Abstand	Konfiguration
Mn I	$C_{2h}-2/m$	4 *O*$_S$; 4 *O*$_S$ 4 *O*$_S$;	3,02; 4,50; 4,01;	
		4 *O*$_S$; 4 *O*$_S$ 4 *O*$_S$;	4,46; 4,86; 5,68	
		4 H_2O; 4 *S*;	2,40; 4,00;	Rechteck-Quadr
		2 *K* I; 2 *K* II	3,75; 4,56	Parallelogr.
Mn II	$C_{2h}-2/m$	4 *O*$_S$; 4 *O*$_S$; 4 *O*$_S$;	2,80; 4,16; 4,50;	
		4 *O*$_S$; 4 *O*$_S$; 4 *O*$_S$;	3,92; 5,31; 6,00	
		4 H_2O;	2,40;	Rechteck
		4 *S*	4,00	Quadrat
		2 *K*I 2 *K*II;	3,96; 482	Parallelogr.
K I	C_s-m	2 *O*$_S$; 2 *O*$_S$; 2 *O*$_S$; 2 *O*$_S$;	2,28; 3,72; 3,70; 2,50	
		2 H_2O; 2 H_2O	3,22; 3,18	
		1 *Mn*; 1 *Mn*	3,75; 4,82	
		2 *S*;	3,35;	
K II	C_s-m	2 *O*$_S$; 2 *O*$_S$; 2 *O*$_S$; 2 *O*$_S$;	2,38; 3,62; 3,62; 3,94	
		2 H_2O; 2 H_2O	3,16; 3,78	
		1 *Mn*; 1 *Mn*;	4,56; 3,96	
		2 *S*;	3,35;	
S	C_1-1	1 *K*; 1 *K*; 1 *K*; 1 *K*;	3,24; 4,20; 3,35; 4,04	Tetraeder
		4 *O*; 2 *Mn*;	1,60; 4,00;	
O I	C_1-1	1 *Mn*; 1 *Mn*; 1 *Mn*;	4,01; 4,46; 4,50	
		1 *K*; 1 *K*;	3,70; 2,50;	
		1 *S*;	1,53;	
O II	C_1-1	1 *Mn*; 1 *Mn*; 1 *Mn*;	4,16; 3,02; 6,00;	
		1 *K*; 1 *K*;	3,72; 3,62	
		1 *S*;	1,60	

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl und Art d. gleichwert. Nachbarn	Abstand	Konfiguraton
OIII	C_1—1	1 Mn; 1 Mn; 1 Mn;	2,80; 5,68; 5,31;	
		1 K; 1 K;	3,94; 2,38;	
		1 S	1,53;	
OIV	C_1—1	1 Mn; 1 Mn; 1 Mn;	3,92; 4,50; 4,86;	
		1 K; 1 K;	2,28; 3,62;	
		1 S;	1,60	
H_2OI	C_1—1	1 Mn; 1 K; 1 K;	2,40; 3,22; 3,18	
H_2OII	C_1—1	1 Mn; 1 K; 1 K;	2,40; 3,16; 3,78	

Bauprinzipien: Bauelemente sind die $[Mn \cdot 4\,H_2O]^{2}$-Ionen, die K^+-Ionen und die $[SO_4]^{2-}$-Ionen. In den ersteren ist das Mn-Atom von den zugehörigen Wassermolekeln rechteckig umgeben, so daß dessen Fläche senkrecht zur Spiegelebene steht. Die $[SO_4]$-Tetraeder, fast regulär, liegen mit einer digonalen Achse parallel der b-Richtung, und je eine Kante des Tetraeders liegt ziemlich genau in der a- bzw. c-Richtung. Die Schwefelatome gruppieren sich quadratisch um die Mn-Atome; dieses Quadrat läßt sich aber nicht zu einem Oktaeder ergänzen, wie bei den Tuttonschen Salzen.

Der Vergleich mit Sulfaten ähnlicher Zusammensetzung liegt nahe, als welche sich die Tuttonschen Salze ($M^{I}_2M^{II}[SO_4] \cdot 6\,H_2O$)[1]) und die Alaune ($M^{I}M^{III}[SO_4] \cdot 12\,H_2O$)[2]) anbieten. In allen drei Strukturen bilden die M^{II}- bzw. M^{III}-Ionen ein flächenzentriertes Gitter. Diese Ionen selbst werden von M^{I}-Ionen in Oktaedern umgeben, deren Verzerrung mit der Abnahme des Kristallwassers ($12 \to 6 \to 4$) zunimmt. In demselben Sinne steigt die Verzerrung der von den K^+-Ionen gebildeten Tetraeder, welche die in allen drei Strukturen nahezu regulären $[SO_4]$-Tetraeder umgeben.

$J\,1_1$-Typ; Kaliumhexachloroplatinat (IV), K_2PtCl_6[3]).

Nachtrag zur Substanztabelle[4]):

	a	u
$Rb_2\,Sn\,J_6$	11,60 ± 0,01 Å	0,245 ± 0,004
$Cs_2\,Sn\,J_6$	11,63 ± 0,01 Å	0,245 ± 0,004

Der Abstand Sn — J beträgt in beiden Salzen 2,85 Å.

$J\,1_{13}$-Typ; Kaliumhexafluorogermanat (IV), K_2GeF_6[5]).

Hexagonale Achsen; $Z = 1$.

K_2GeF_6 hat: $a = 5{,}62$ Å; $c = 4{,}65$ Å; $c : a = 0{,}827$.

Raumgruppe: D^3_{3d} — $C\,3\,m$.

[1]) s. SB II, $H\,4_4$-Typ, S. 93ff. und S. 436.
[2]) s. SB I, $H\,4_2$-Typ, S. 369 und S. 390.
[3]) s. SB I, 429; SB III, 121; SB IV, 60.
[4]) Ref. s. S. 154.
[5]) Ref. s. S. 154.

Punktlagen:

1 *Ge* in (*a*): 0 0 0;
2 *K* in (*d*): $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}$, mit $z_K = 0{,}700$;
6 *F* in (*i*): $x\ \bar{x}\ z$; $x\ 2x\ z$; $2\bar{x}\ \bar{x}\ z$; $\bar{x}\ x\ \bar{z}$; $\bar{x}\ 2\bar{x}\ \bar{z}$; $2x\ x\ \bar{z}$,
mit $x_F = 0{,}148$; $z_F = 0{,}220$.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichwert. Nachb.	Art Nachb.	Abstand	Konfiguration
Ge	$D_{3d} - \bar{3}\,m$	6	*F*	1,77	nahezu reguläres Oktaeder
F	$C_s - m$	3	*F*	2,51	(innerhalb des GeF_6^{2-}-Anions)
F	$C_s - m$	2	*F*	3,11	(zwischen zwei benachb. Anionen)
K	$C_{3v} - 3\,m$	6	*F*	2,84	
		3	*F*	2,86	
		3	*F*	3,01	

Bauprinzipien: Das GeF_6^{2-}-Anion ist ein nahezu reguläres Oktaeder der *F*-Atome mit dem *Ge*-Atom im Zentrum. Die Lage der *K*-Kationen ist derartig, daß die Fluor- und Kalium-Ionen eine dichteste hexagonale Packung bilden, doch sind die Abweichungen von der Exaktheit nicht unbeträchtlich. — Das K^+-Ion hat die Koordinationszahl 9, oder auch 12, wenn man auf die etwas größere Entfernung der drei hinzukommenden *F*-Atome keinen Wert legt.

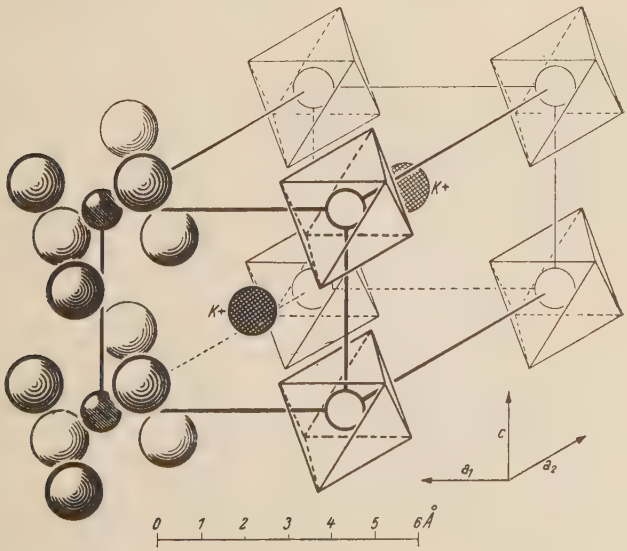


Fig. 24. Kaliumhexafluorogermanat, K_2GeF_6.

Substanztabelle: Im gleichen Typ und mit nahezu denselben Abmessungen und Parametern kristallisiert Ammoniumhexafluorogermanat, $(NH_4)_2GeF_6$. Dieses hat: $a = 5{,}85$ Å; $c = 4{,}775$ Å; $c : a = 0{,}816$. Hier ist: $x_N = 0{,}695$; $x_F = 0{,}143$; $z_F = 0{,}214$. — Die Abstände sind $NH_4 - F = 2{,}97$ Å (6); 3,00 Å (3) und 3,14 Å (3). Die absoluten Abmessungen des GeF_6^{2-}-Ions sind bei beiden Salzen fast die gleichen, 1,77 Å bzw. 1,755 Å.

$K6_2$-Typ; Kaliumheptafluoroniobat (V), K_2NbF_7[1]).

Monokline Achsen (pseudorhombisch); $Z = 4$.

K_2NbF_7 hat $a = 5{,}85$ Å; $b = 12{,}67$ Å; $c = 8{,}50$ Å; $\beta = 90°$;
$a : b : c = 0{,}463 : 1 : 0{,}671$.

Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P\,2_1/c$.

Punktlagen: Sämtliche Atome liegen in der allgemeinen Lage (*e*): $x\,y\,z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$. Die Parameter sind:

	x	*y*	*z*
Nb	0,266	0,128	0,223
K I	0,236	0,440	0,188
K 2	0,757	0,280	0,445
F I	0,045	0,245	0,200
F II	0,455	0,255	0,205
F III	0,045	0,105	0,400
F IV	0,455	0,110	0,410
F V	0,225	— 0,025	0,215
F VI	0,180	0,110	0,005
V VII	0,550	0,075	0,125

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl gleichw.	Art Atome	Abstand	
Nb	$C_1 - 1$	7	*F* I	1,98	s. die Bauprinzipien (des Anions)
			F II	1,96	
			F III	2,01	
			F IV	1,96	
			F V	1,95	
			F VI	1,94	
			F VII	1,98	
F	$C_1 - 1$	3 oder 4	*F*	2,41—2,98	(innerhalb des Anions)
K I	$C_1 - 1$	9	*F*	2,65—2,94	
K II	$C_1 - 1$	9	*F*	2,68—2,91	
F VII	$C_1 - 1$	1	*F* VII	2,91	zu verschiedenen Anionen gehörig

[1]) s. Ref. S. 159

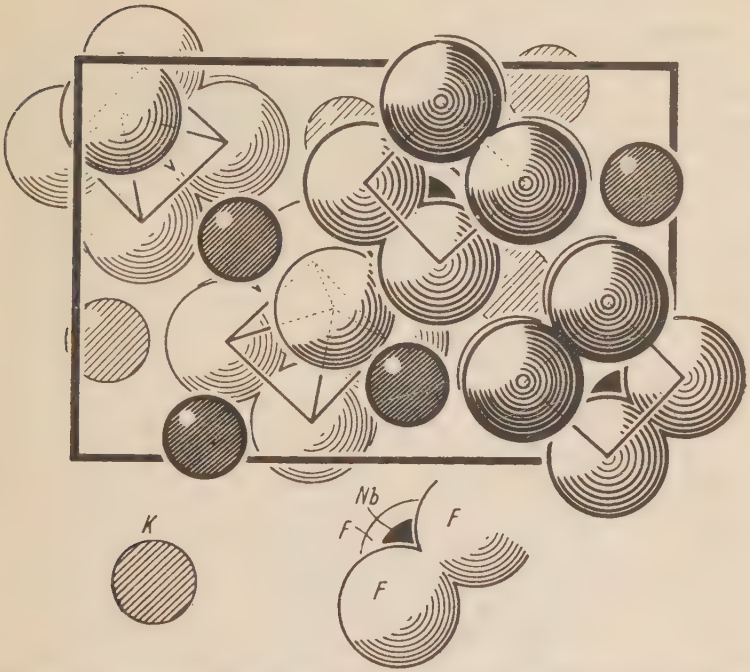


Fig. 25. Kaliumheptafluoroniobat (V), K_2NbF_7. Projektion auf die bc-Ebene.

Bauprinzipien: Das Anion NbF_7^{2-} hat die Form eines dreiseitigen Prismas, in dessen Mitte das *Nb*-Atom liegt. Über einer Seite des Prismas liegt das siebente *F*-Atom, so daß eine zweizählige Achse durch dieses und das *Nb*-Atom geht. (s. Fig. 26). Jedoch ist das Polyeder leicht verdrückt. Die zweizählige Achse liegt im Kristallgebäude schief zu den Achsen. — Die Zentren beider Ionenarten liegen sehr nahe den Ebenen $x = \frac{1}{4}$ und $x = \frac{3}{4}$.

Fig. 26. Kaliumheptafluoroniobat (V), K_2NbF_7. Molekülbild des Anions.

Substanztabelle: K_2TaF_7 ist isomorph mit K_2NbF_7 und hat dieselben Gitterabmessungen.

$S5_4$-Typ; Nakrit, $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$[1].

(An Stelle der Beschreibung in SB III, S. 155 zu setzen).

Monokline Achsen; $Z = 12$.

Für Nakrit ist: $a = 8{,}94 \pm 0{,}02$ Å; $b = 5{,}14 \pm 0{,}02$ Å; $c = 43{,}0 \pm 0{,}2$ Å; $\beta = 90° 20' \pm 10'$; $a : b : c = 1{,}739 : 1 : 8{,}366$.

[1]) Ref. s. S. 166.

Raumgruppe: $C_s^4 - Cc$.

Die nahezu völlige Rechtwinkligkeit des monoklinen Winkels gestattet, die Struktur übersichtlicher zu beschreiben bei Zugrundelegung der Pseudo-Raumgruppe $C_{3v}^6 - R\,3\,c$, wobei die durch die $Al_2(OH)_4O_2$- und Si_4O_{10}-Schichten von hexagonalem Habitus aufgebaute Struktur deutlicher zu erkennen ist. $C_s^4 - Cc$ ist Untergruppe von $C_{3v}^6 - R\,3\,c$. Die Beziehung des monoklinen und hexagonalen

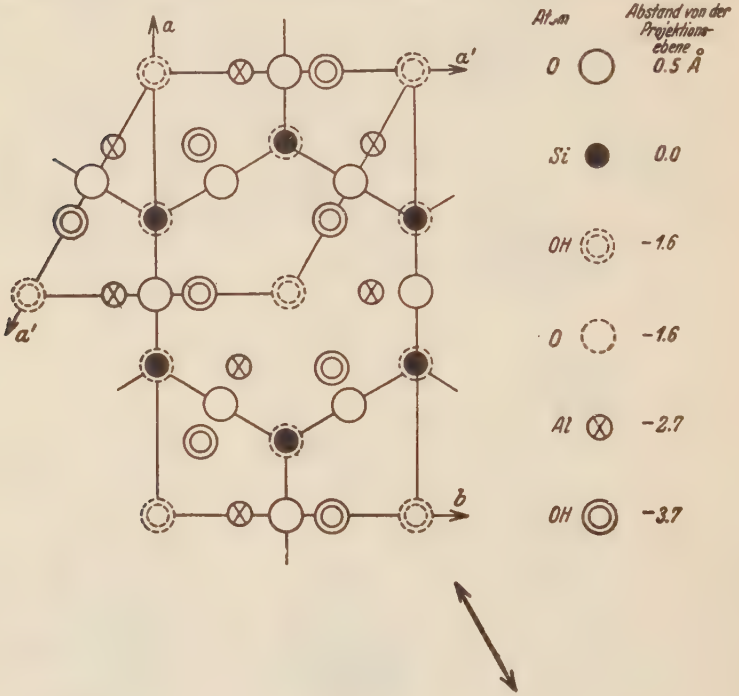


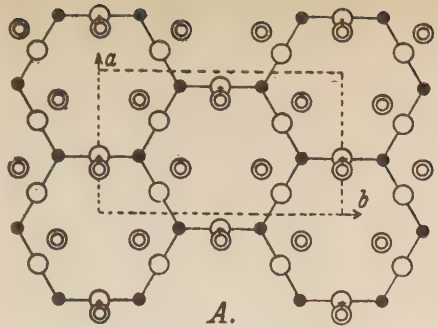
Fig. 27.

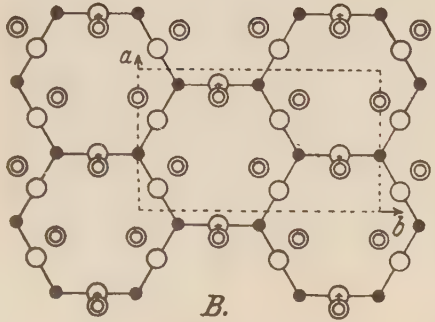
Systems zueinander zeigt die Fig. 27. In dieser Zelle ist: $a'_{hex} = b_{mon} = 5{,}14 \pm 0{,}02$ Å; $c_{hex} = c_{mon} = 43{,}0 \pm 0{,}2$ Å. $c : a = 8{,}366$. Diese Zelle enthält nur 6 Formeleinheiten.

Punktlagen: In $C_{3v}^6 - R\,3\,c$ haben, in hexagonaler Beschreibung[1]), die Atome die Lagen:

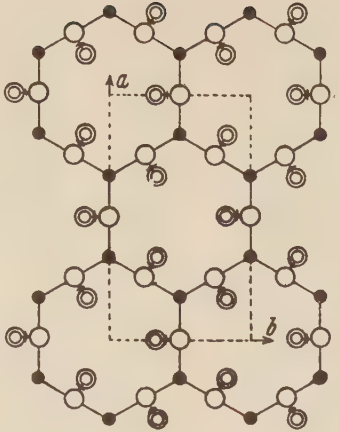
6 *Si* I in (*a*): $(0\,0\,0,\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{3};\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}) + (0\,0\,z;\ 0,\ 0,\ \frac{1}{2} + z)$, mit $z = 0{,}333$.
6 *Si* II in (*a*): mit $z = 0{,}667$.
6 *O* I in (*a*): mit $z = 0{,}297$.
6 *O* II in (*a*): mit $z = 0{,}630$.
6 *OH* I in (*a*): mit $z = -0{,}037$.

[1]) Int. Strukturtabellen, S. 243.

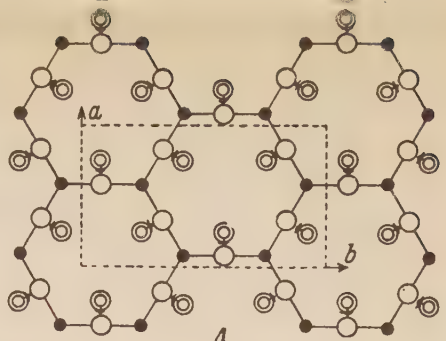


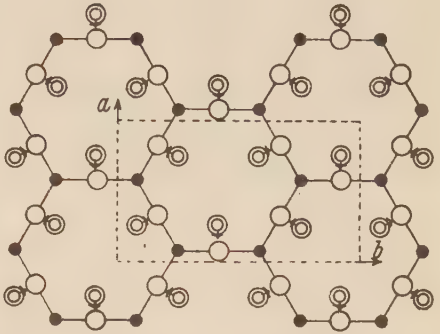


Kaolinit.



Nakrit.





Dickit.

Fig. 28. Kaolinit, Dickit, Nakrit.

18 *O* III in (*b*): (0 0 0, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}$) + $x\,y\,z$; $\bar{y}, x-y, z$; $y-x, \bar{x}, z$;
$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}+z$; $x, x-y, \frac{1}{2}+z$; $y-x, y, \frac{1}{2}+z$,
mit: $x_{O\,III} = 0{,}500$; $y_{O\,III} = 0{,}000$; $z_{O\,III} = 0{,}012$.
18 *OH* II in (b): mit $x_{OH\,II} = 0{,}667$; $x_{OH\,II} = 0{,}000$; $z_{OH\,II} = -0{,}086$.

Die *Al*-Atome müssen jedoch den Erfordernissen der Raumgruppe $C_s^4 - Cc$ entsprechend angegeben werden, da die der Raumgruppe $C_{3v}^6 - R\,3\,c$ entsprechenden Vervielfältigungen nicht vorhanden sind:

	x	y	z
Al I	0	$\frac{1}{3}$	z_1
Al II	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	z_1
Al III	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$z_1 + \frac{1}{3}$
Al IV	0	$\frac{1}{3}$	$z_1 + \frac{1}{3}$
Al V	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	$z_1 + \frac{2}{3}$
Al VI	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$z_1 + \frac{2}{3}$

mit $z_1 = 0{,}064$.

Bauprinzipien: Nakrit gehört in dieselbe Gruppe wie Dickit und Kaolinit[1]). Es bestehen, in dem Fall des Nakrit, der Anzahl nach 6 $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$-Schichten, die sich in Richtung der *c*-Achse annähernd senkrecht übereinanderlagern. Wie innerhalb dieser Schichten die $Al_2(OH)_4O_2$-Schichten und die Si_4O_{10}-Schichten bei Kaolinit, Dickit und Nakrit gegeneinander verschoben sind, zeigt die Fig. 28.

$S\,5_7$-Typ; Cronstedtit, $Fe_4^{II}Fe_2^{III}[(OH)_8|Fe_2^{III}Si_2O_{10}]$[2]).

Hexagonale Achsen, rhomboedrisches Gitter. $Z = \frac{1}{2}$[3]).
Cronstedtit hat: $a = 3{,}16$ Å; $c = 21{,}25$ Å.

Raumgruppe: $C_3^4 - R\,3$.

In dieser Raumgruppe werden für die Atome die durchschnittlichen Lagen angegeben, und zwar in der hexagonalen Beschreibung:

3 $\frac{Si + Fe}{3}$ in (*a*): (0 0 0; $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}$) + 0 0 z, mit $z = 0{,}03$;

3 0,9 *Fe* in (*a*): mit $z = 0{,}83$;

3 $\frac{O+2OH}{3}$ in (*a*): mit $z = 0{,}11$;

3 *OH* in (*a*): mit $z = 0{,}54$;

9 $\frac{O}{6}$ in (*b*) 0 0 0; $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}$) + ($x\,y\,z$; $\bar{y}, x-y, z$; $y-x, \bar{x}, z$),
mit $x = \frac{1}{2}$; $y = 0$; $z = 0$;

9 $\frac{O}{6}$ in (*b*), mit $x = 0$; $y = \frac{1}{2}$; $z = 0$.

Die Figur erläutert diese Lagen in Projektion. Auch eine andere „orthohexagonale" Darstellung ist zulässig, mit $a_0 = 5{,}48$ Å; $b_0 = 9{,}49$ $(= a_0 \cdot \sqrt{3})$; $c_0 = 21{,}25$; $Z = 3$.

---

[1]) s. SB II, S. 548ff. [2]) Ref. s. S. 167.
[3]) Die Unganzzahligkeit wird durch die Schreibweise der Formel hervorgerufen.

Die Transformation erfolgt durch:

$$a = \frac{a_0 - b_0}{2}; \quad b = b_0; \quad c = c_0;$$

entsprechend die Transformation der Millerschen Indizes.

Bauprinzipien: Der Kaolinitstruktur $Al_4[(OH)_8 \mid Si_4O_{10}]$ wird eine hypothetische Struktur $Fe_6[(OH)_8 \mid Si_4O_{10}]$ gegenübergestellt. In dieser werden nun in den tetraedrischen $[Si_4O_{10}]$-Schichten die *Si*-Atome zur Hälfte durch dreiwertiges Eisen ersetzt (und zwar mit Aufweitung der Sauerstofftetraeder, woher die Vergrößerung von *a* und *b* gegenüber Kaolinit kommt). Ferner sind in dieser

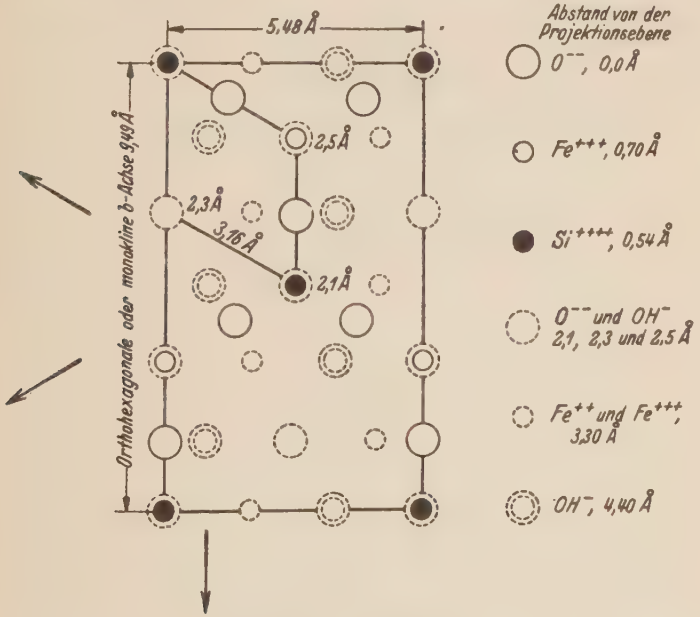


Fig. 29. Cronstedtit.

hypothetischen Struktur die Oktaederlücken (des Kaolinits) jetzt ausgefüllt, und zwar durch zwei- und dreiwertiges Eisen. (Die Analyse erweist *Al* und *Ca* nur in geringen Anteilen.) Außerdem wird der höhere Wassergehalt durch Ersatz von zwei Sauerstoffionen durch Hydroxylionen an den $[Fe^{III}O_4]$-Tetraedern erklärt, und zwar von solchen Sauerstoffionen, die nicht gleichzeitig zwei Tetraedern angehören. So kann die idealisierte Strukturformel geschrieben werden: $(Fe^{II}, Fe^{III}, Al, Ca)_{4-6}[(OH)_{10} \mid Fe^{III}_2Si_2O_6]$. — Die Symmetrie jeder einzelnen Schicht ist in Wirklichkeit monoklin, rhomboedrische Symmetrie kommt durch die dreizählige Aufeinanderfolge solcher einzelnen Schichten in Richtung der *c*-Achse zustande. Jedoch ist die Dreizähligkeit nur eine statistische, da solche Schichtpakete in statistischer Unordnung gegeneinander verschoben sind, und zwar in den durch die Pfeile der Figur angezeigten Richtungen.

Referate
zum anorganischen Teil

A. Elemente.

Au, Ag, Ni, Cu, Fe.

E. Plessing, *Untersuchung bearbeiteter Metalloberflächen mittels Elektroneninterferenzen.* Z. Physik **113** (1939) 36—55[1]).

Das Ziel der Arbeit ist, festzustellen, ob die durch Polieren oder Drücken verformte Metalloberfläche durch die Anwesenheit von Sauerstoff (Oxydation) beeinflußt wird, und das Ergebnis ist, daß dies nicht der Fall ist. Die Metallspiegel werden teils unter Benzol erst mit Politurmitteln, zum Schluß ohne diese mit Gazellenleder poliert oder mit Polierstäben oder Achaten gedrückt, teils werden diese Behandlungen in Stickstoffatmosphäre, teils im Vakuum vorgenommen. Dabei beträgt der Sauerstoffgehalt in damit gesättigtem Benzol $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, in Stickstoff $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l und im Vakuum von 10^{-3} mm *Hg* nur $1 \cdot 10^{-8}$ Mol/l.

Die Oberflächenuntersuchung erfolgt mit Elektronenstrahlen von 40 kV in einer besonderen, geeigneten Apparatur.

Es werden, auch von in Luft polierten[2]) Oberflächen, stets zwei diffuse Ringe erhalten, die dem hypothetischen, amorphen Zustand der Beilbyschicht entsprechen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse des Verfassers mit denen vorangegangener Arbeiten anderer Forscher[3]) zusammengestellt.

Metall	Metallpulver Å	Feinkörniges Metallpulver Å	Raether	Dobiński	Plessing
Au	2,35 (111)	2,19	2,32	2,23	2,25 ± 0,07
	2,03 (200)				
	1,44 (220)	1,33	1,29	1,27	1,29 ± 0,04
	1,23 (311)				
Ag	2,36 (111)	2,20	2,28	2,24	2,23 ± 0,07
	2,04 (200)				
	1,44 (220)	1,33	1,24	1,25	1,26 ± 0,04
	1,23 (311)				
Ni	2,03 (111)	1,90	2,24	1,99	2,22 ± 0,07
	1,76 (200)				
	1,24 (220)	1,15	1,26	1,16	1,27 ± 0,04
	1,06 (311)				
Cu	2,08 (111)	1,94	2,24	1,97	2,24 ± 0,07
	1,80 (200)				
	1,27 (220)	1,17	1,26	1,16	1,28 ± 0,04
	1,08 (311)				
α—Fe	2,03 (110)	2,03	2,25	1,97	2,30 ± 0,07
	1,43 (200)				
	1,17 (211)	1,17	1,25	1,16	1,30 ± 0,04

[1]) Dissertation SB VI, 43. [2]) H. Raether, Z. Physik **86** (1933) 82.
[3]) S. Dobiński, Philos. Mag. **23** (1937) 397; H. Raether, a. a. O.

Die erhaltenen Werte stimmen also mit den von Raether gefundenen überein, dagegen für *Ni*, *Cu* und *Fe* nicht mit den von Dobiński gefundenen. Daß diese Abweichung nicht auf Oxydation zurückzuführen war, wird noch besonders mit Glühversuchen an *Cu* im Vakuum festgestellt, wo dann das grobkristalline Linienbild erscheint. Auch an anderen Metallen (*Cd*, *Zn*) werden Beobachtungen und Berechnungen der zu erwartenden Oxydinterferenzen angestellt, die die Abwesenheit der Oxyde erweisen.

Das eigenartige Ergebnis, daß die Beilbyschicht sämtlicher untersuchten Metalle nahezu die gleichen Halodurchmesser ergibt, woraus auf den gleichen mittleren Atomabstand in der quasiflüssigen Oberflächenschicht so bearbeiteter Metalloberflächen geschlossen werden muß, ist schwer zu erklären. Die Abstände, die sich aus der Annahme hexagonaler oder kubischer dichtester Kugelpackung oder einem Gemisch beider ergeben, sind durchweg größer, als die im Experiment gefundenen.

Polierte Metalloberflächen.

1. S. Dobiński, *Zur Struktur polierter Metallflächen.* Physik. Z. **40** (1939) 232—233.
2. E. Plessing, *Bemerkung zur vorstehenden Notiz von* S. Dobiński. Physik. Z. **40** (1939) 233—234.

Diskussion über die abweichenden Ergebnisse, die die beiden Autoren bei der Elektronenbestrahlung feinst polierter Oberflächen erhalten haben, und welche durch die Arbeit von Plessing[1]) hervorgerufen ist. Die Diskussion führt zu keiner Klärung.

Meteoreisen.

E. A. Owen and B. D. Burns, *X-ray study of some meteoric irons.* Philos. Mag. (7) **28** (1939) 497—519.

Von 24 verschiedenen Meteoriten werden Pulveraufnahmen mit *Cu*-, *Ni*-, *Co*-, *Mn*- oder *V*-Strahlung in evakuierbaren Kameras (Debye-Kammern, fokussierende Kammern) gemacht. Dazu werden Späne von den Stücken abgefeilt, was mit der nötigen Vorsicht geschieht, z. T. mit Glaspapier und nachheriger magnetischer Trennung. Die Feilspäne werden teils im unbehandelten Zustand untersucht, vorwiegend aber nach Temperung bei 350° (fünf Wochen) sowie bei 12 Proben auch 400° (vierzehn Tage) und 500° (zwei Tage).

Verfolgt werden in erster Linie die Gitterparameter der Phasen Kamacit (α-Phase der *Fe-Ni*-Legierungen) und Taenit (γ-Phase), sowie Plessit, welche aus einer Mischung der beiden anderen besteht. Der Nickelgehalt der untersuchten Meteoriten umspannt den Bereich von 4,39% bis 25,6%, wonach sich die Proben in zwei Gruppen einteilen lassen, die erste bis zu 6,2% Nickel reichend, die zweite die anderen Proben umfassend. Die erste Gruppe enthält nur die α-Phase, und der Gitterparameter steigt von $2{,}8621_3$ Å bis zum Mittelwert $2{,}8628_2$ Å der anderen Gruppe, bei welcher die Schwankung nur 1 : 20000 beträgt, alle den metallurgisch hergestellten *Fe* — *Ni*-Legierungen entsprechend. — Bei Taenit, der γ-Phase, die bei den Meteoriten mit höherem *Ni*-Gehalt,

[1]) E. Plessing, Physik. Z. **39** (1938) 618. SB VI, 43, s. vorst. Referat.

ab 10%, mit vermeßbarer Deutlichkeit auftritt, ist der Schwankungsbereich der Gitterkonstanten wesentlich größer, er variiert zwischen 3,5767$_7$ Å und 3,5834 Å, also um 0,0066 Å.

Bei Temperung in höheren Temperaturgebieten (400° und 500°) zeigen die Oktahedriten merklich konstanten Gitterparameter, dagegen die nickelreichen Ataxite merkliche Veränderungen, ganz analog den metallurgischen Legierungen. Die nicht temperaturbehandelten, ursprünglichen Feilicht-Proben von Hexahedriten, Oktahedriten und Ataxiten zeitigen die gleichen Ergebnisse, wie die getemperten, nur daß die Linien infolge der mechanischen Behandlung, d. h. Verzerrung des Gitters, verschwommen sind. Bei einigen können gewisse Linien mit der α_2-Struktur (Martensit) erklärt werden. Es werden Schlüsse auf die Geschwindigkeit der erfolgten Abkühlung bei einigen Meteoriten gezogen, was auf Grund der Feststellung geschehen kann, daß die Verhältnisse in allen Punkten denen der technisch gewonnenen Legierungen gleichen.

Palladium, *Pd.*

S. Fordham and R. G. Khalsa, *Single-crystal palladium films and their interaction with gases.* J. chem. Soc. London **1939** 406—412.

Ausgangsmaterial ist Palladium in Band- oder Drahtform, von 99,9% bzw. 99% Reinheit. Das Band wird mit Salpetersäure soweit abgeätzt, daß es für Elektronen durchstrahlbar wird. Die Würfelkante ergibt sich zu 3,894 $\pm$ 0,005 Å, gegenüber 3,882 Å bei der Messung mit Röntgenstrahlen[1]). Dabei ist Graphit mit 2,456 Å als Bezugssubstanz genommen. — Andererseits wird Palladium bei verschiedenen Temperaturen auf eine Steinsalzspaltfläche aufgedampft. Es zeigt sich bei Durchstrahlung, wenn die Aufdampfungstemperatur zwischen 350° und 450° liegt, ein Einkristallbild mit scharfen Punkten. Dabei sind die Palladiumkristallite mit der [100]-Achse parallel zur [110]-Achse des Steinsalzes aufgewachsen. (Es ist: $\frac{1}{2}\, a_{NaCl} \cdot \sqrt{2} \cong a_{Pd}$). Oberhalb 450° tritt eine andere Orientierung auf, wobei die Kristallachsen von Unterlage und Aufdampfung parallel liegen. Dagegen zeigt sich keine Orientierung, wenn Palladium auf die kalte Steinsalzspaltfläche aufgedampft und diese dann hinterher bis 550° erhitzt wird.

Der Versuch einer erklärenden Betrachtung, beruhend auf dem Vorhandensein positiver Ladung bei verdampften Metallatomen und dem Kraftfeld der Unterlage wird unternommen.

Wasserstoffbeladenes Palladium kann mit Elektronenstrahlen wegen des Vakuums nicht gut untersucht werden. Doch bleibt ein Rest von der Wasserstoffbeladung auch bei niedrigen Drucken übrig, der Anlaß gibt zum Auftreten der Reflexe (100) und (110). Diese verschwinden aber bei Erhitzung auf 600° im Vakuum. Daß diese Linien auftreten können, wird dadurch erklärt, daß statistisch verteilte Wasserstoffatome Plätze von *Pd*-Atomen eingenommen haben, wobei dann die streuenden *Pd*-Atome fehlen und das Auftreten der Linien ermöglicht wird.

---

[1]) E. A. Owen, E. L. Yates, Philos. Mag. 15 (1933) 472. SF 21, 164.

Nickel, *Ni*.

1. G. Le Clerc et A. Michel, *Préparation et propriétés de la forme hexagonale du nickel.* C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939), 1583—1585.

Kubisches Nickel, durch Reduktion aus *NiO* gewonnen, wird langdauernd unter einer Atmosphäre von Kohlendioxyd aufbewahrt. Dann einige Tage bei 170° getempert, zeigt es keinen Ferromagnetismus mehr. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen eine hexagonale Struktur an, mit $a = 2{,}65$ Å; $c = 4{,}32$ Å; $c : a := 1{,}63$. Hexagonale Kugelpackung bei Nickel ist bisher nur von Thomson[1]) und Bredig und Schwarz von Bergkampf[2]) durch Kathodenzerstäubung auf Glas gewonnen worden. Bei Wiedererwärmung zeigt die Magnetisierungskurve bei 250° einen steilen Anstieg, der von der Umwandlung in kubisches Nickel herrührt, und dann Abfall bis zum Nullpunkt bei 358°, dem Curiepunkt des kubischen Nickels.

Die Umwandlung der hexagonalen in die kubische Modifikation ist endotherm. Das Gebiet des kubischen Nickels liegt also bei höheren Temperaturen als das des hexagonalen. Demnach wäre das kubische Nickel bei gewöhnlicher Temperatur als metastabil zu bezeichnen. Es besteht die Möglichkeit einer reversiblen Umwandlung $Ni_{hex} \rightleftharpoons Ni_{cub}$ bei 170—250°. — Die katalysatorischen Eigenschaften beider Formen sind verschieden.

2. H. Boochs, *Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen.* Ann. Physik (5) **35** (1939) 333—349.

Nickel wird auf extrem dünne Zelluloidfolien aufgedampft und mit Elektronenstrahlen von etwa 50 kV durchstrahlt. Gemessen wird sowohl die Halbwertsbreite als auch der Ringdurchmesser und so nach einem Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Gitterkonstanten geforscht. Es ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die Netzebenenabstände sich in gleicher Weise vergrößern, wie die Halbwertsbreiten zunehmen. Die Änderung gegenüber dem Röntgenwert beträgt bei $d_{(111)}$ + 2,1‰, bei $d_{(220)}$ + 3,9‰ und bei $d_{(311)}$ + 10,1‰. Dabei wird die Ausdehnung in den genannten Richtungen auf 22 Å, 16 Å und 15 Å bezüglich errechnet.

Gold, *Au*.

1. H. Boochs, *Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen.* Ann. Physik (5) **35** (1939) 333—349.

Die Goldfolien von verschiedenen Kristallitgrößen werden durch Aufdampfen auf extrem dünne Zelluloidfolien hergestellt und mit Elektronenstrahlen von etwa 50 kV durchstrahlt. Teilchengröße und Gitterkonstante werden nebeneinander bestimmt. Jedoch bleibt die Gitterkonstante bis zu einer Teilchengröße von 20 Å herab konstant. — Das Ergebnis ist also anders als bei Nickel (s. d. vorst. Referat).

[1]) G. P. Thomson, Nature **123** (1929) 912. Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 358. SB I, 764.

[2]) G. Bredig, E. Schwarz von Bergkampf, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband (1931) 172. SB II, 198.

2. D. A. Was, *Relation of the structure of thin gold films and the structure as shown by electronic diffraction.* Physica **6** (1939) 390—392.

In einer vorangegangenen Arbeit hatte der Verfasser die Leitfähigkeit dünnster Goldniederschläge untersucht, und mit Hilfe dieser Eigenschaft festgestellt, daß es eine kritische (vom Entgasungszustand abhängige) Dicke gibt ($\sim$ 5—10 mμ), bei welcher die vorher amorphe Substanz kristallisiert. Elektronenaufnahmen aber zeigen im Gegensatz zu dieser Behauptung immer kristalline Bilder, auch noch bei sehr dünnen Schichten. Von den beiden möglichen Lösungen dieses Widerspruchs, daß nämlich die Schicht auch in der feinsten Verteilung schon mikrokristallin ist, oder aber, daß der Vorgang der Kristallisation durch die auftreffenden Elektronen ausgelöst wird, entscheidet sich der Verfasser für die letztere. Er stützt seine Ansicht durch einen Versuch, bei welchem die Leitfähigkeit untersucht wird und während deren Messung in einem Zeitmoment ein Elektronenstrahl auf die Goldschicht ($<$ 2 mμ) entsandt wird. In diesem Augenblick fällt die Leitfähigkeit mit scharfem Knick der Kurve.

Ag, Au, Al, Cu, Ni, Pd, Co, Fe, Cr.

L. Brück, *Die Struktur dünner auf Steinsalz aufgedampfter Metallschichten.* Ann. Physik [5] **26** (1936) 233—257.

In einer besonderen Apparatur werden Metallschichten von $\sim$ 25 Å Dicke auf natürliche Steinsalzspaltflächen, die verschieden temperiert sind, aufgedampft, und mit Elektronenstrahlen von 40 kV, teils durch Oberflächenbestrahlung, hauptsächlich aber mit Durchstrahlung nach Ablösung bezüglich ihrer Orientierung untersucht. Während bei Zimmertemperatur nur polykristalline Bilder erhalten werden, zeigt sich, daß von einer für jedes Metall verschiedenen Temperatur (150—540°) Einkristallbilder erzielt werden, die offenbar von vielen, regelmäßig orientierten Kristalliten herrühren. Dabei orientieren sich die flächenzentrierten Metalle *Ag, Au, Al, Ni, Cu, Pd* mit ihren Gittern parallel zum Gitter der Unterlage. Bei *Co, Fe* und *Cr* wird bei 540° noch keine vollkommene Orientierung erreicht, höher kann aber die Temperatur wegen der beginnenden Zerstörung des Steinsalzes nicht getrieben werden. Jedoch ist zu erkennen, daß sich die raumzentrierten Metalle unter 45° zum Achsengerüst der Unterlage einstellen. Für diese verschiedenartige Orientierung wird eine theoretische Erklärung gegeben, wonach sich die Einstellung nach einem Prinzip möglichst kleiner Abstandssummen zwischen den Atomen der Unterlage und denen der aufgedampften Schicht regelt.

In einem Anhang sind weiter Aufnahmen von Silber- und Nickel-Folien mit „irrationalen" Interferenzpunkten mitgeteilt, wie sie ähnlich schon früher von Kirchner und Lassen[1]) beobachtet worden waren. Dabei ist die Folie um kleine Winkel — 12° bei *Ag*, 26° bei *Ni* — zum Einfallsstrahl geneigt. Es entstehen um jeden einfach deutbaren und indizierbaren Interferenzpunkt noch mehrere, zwei bis vier, andere, schwächere Flecke. Ihr Zusammenhang mit der Geometrie des reziproken Gitters und der Ewaldschen Ausbreitungskugel wird in einer theoretischen Betrachtung kurz gestreift.

[1]) F. Kirchner, H. Lassen, Ann. Physik [5] **24** (1935) 113.

Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, Cr, Co.

W. Cochrane, *The structure of some metallic deposits on a copper single crystal as determined by electron-diffraction.* Proc. physic. Soc. 48 (1936) 723—735.

Auf der (110)-Fläche eines Kupfereinkristalls, welche feinst poliert, mit Ammoniumpersulfat geätzt und mit Wasser, Alkohol und Benzol abgewaschen wird, werden elektrolytisch Metallniederschläge erzeugt, welche bezüglich ihrer Orientierung relativ zur Unterlage mit Elektronenstrahlen bei streifendem Einfall untersucht werden. Zur Elektrolyse werden meist schwefelsaure Lösungen verwendet, bei Silber $KAg(CN)_2$, bei Chrom CrO_3. Anoden sind die entsprechenden Metalle, nur bei Chrom wird Blei genommen. Die Stromdichten und Niederschlagszeiten werden variiert, die Schichtdicke des Niederschlags nach dem Faradayschen Gesetz berechnet.

Bei zu großen Stromdichten ist der Niederschlag polykristallin, bei hinreichend geringen Stromdichten aber läßt sich eine Orientierung der Kristallite auf der Unterlage erkennen und bestimmen. Im einzelnen wird folgendes gefunden:

Bei Nickel wird mit einer Stromdichte von 0,025 mA/cm² und darunter bei einer Schichtdicke von 60 Å (bzw. 230 Å) eine Orientierung der Kristallite derart festgestellt, daß das aufgewachsene Gitter eine genaue Fortsetzung des der Unterlage bildet. Das Beugungsbild bei streifendem Einfall längs der [110]-Richtung zeigt die Besonderheit, daß die Punkte verdreifacht sind, so daß sie ein gleichseitiges Dreieck bilden. Die Erklärung ist, daß eine laminare Zwillingsbildung vorliegt, und zwar nach (111) und $(11\bar{1})$ (Spinell-Verzwillingung). Bei 1000 Å Dicke bringt ein längs der [100]-Richtung einfallender Strahl eine Verdoppelung der Interferenzpunkte hervor, deren Auftreten auf die gleiche Ursache zurückgeführt wird. Die Gitterkonstante der Nickelkristallite paßt sich der der kupfernen Unterlage an, sie beträgt $3{,}60 \pm 0{,}03$ Å (Kupfer: 3,608 Å), während die eigentliche Größe 3,517 Å betragen müßte.

Beim Aufwachsen eines Kupferniederschlags auf die (110)-Ebene mit 0,75 mA/cm² ergibt sich eine exakte Fortsetzung des Gitters der Unterlage, was bis zu Stromdichten von 3 mA/cm² gleich bleibt und zwar bis zu Schichtdicken bis zu 2 μ.

Zink und Cadmium geben auch bei niedrigen Stromdichten nur polykristalline Schichten.

Silber wird mit sehr geringer Stromdichte, 15 μA/cm², niedergeschlagen, bei langer Dauer, 100 Stunden, verschwinden aber die Kupferinterferenzen vollkommen und es erscheinen die Silberinterferenzen, etwas in die Länge gezogen. Das Silbergitter ist trotz der sehr verschiedenen Gitterkonstanten vollkommen nach der Kupferunterlage orientiert. Doch deuten schwache Ringe auch geringe Polykristallinität an.

Chrom gibt nur bei größeren Stromdichten ersichtliche Niederschläge. Bei 0,06 A/cm² und Dauern von $\frac{1}{3}$ sec bis 20 sec werden jedoch scharfe Punkte erhalten, die zeigen, daß sich die (110)-Fläche parallel zur (111)-Fläche der Kupferunterlage orientiert, und zwar liegt die [111]-Richtung des Chromwürfels parallel der [110]-Richtung des *Cu*-Gitters.

Bei Kobalt, das auch nur mit der sehr geringen Stromdichte von 4 μA/cm² niedergeschlagen wird, zeigen sich im Interferenzbild Verdoppelungen (Ein-

fallsrichtung // [110]) und Vervierfachungen (Einfallsrichtung // [100] der Unterlage), welche in derselben Weise, wie bei Nickel erklärt werden, jedoch so, daß nicht nur (111) und (11$\bar{1}$) Zwillingsebenen sind, sondern auch noch (1$\bar{1}$1) und ($\bar{1}$11) in derselben Eigenschaft dazutreten. Bei größeren Stromdichten, 50 mA/cm², während nur weniger Sekunden, ist sowohl die kubische wie die hexagonale Modifikation erkennbar, wenn auch von der letzteren einige Ringe fehlen.

Ag, Ni.

G. Menzer, *Über die Struktur dünner Nickel- und Silberschichten.* Z. Kristallogr. (A) **99** (1938) 410—443.

Die Arbeit befaßt sich mit der Erklärung der anomalen Reflexe, die Brück und Cochrane bei Elektronendurchstrahlung dünner Metallschichten erhalten hatten (s. d. beiden vorstehenden Referate). Zugrunde gelegt wird den Betrachtungen die Stacheltheorie v. Laues[1]), nach welcher bei kleinen Kristalliten die Punkte des reziproken Gitters stachelartig senkrecht zu denjenigen Flächen verlängert sind, aus denen die Oberfläche einer Folie zusammengesetzt ist. Die Konstruktion der abgebeugten Strahlen erfolgt dann wie gewöhnlich unter Benutzung der Schnittpunkte dieser Stacheln mit der Ewaldschen Ausbreitungskugel.

Das Ergebnis der Berechnungen ist, daß die auf Steinsalz aufgedampften Nickel- und Silberschichten von Brück unmittelbar an der Unterlage aus sich durchkreuzenden Gitterschichten bestehen, die sich in Zwillingsstellung nach {111} gegenüber einem zum Steinsalzgitter parallel orientierten Metallgitter befinden. Erst an der Berührungsstelle zweier oder mehrerer Zwillingslagen beginnt, unter Einschaltung eines schmalen Störungsgebietes als Zwischenlage, dieses parallel orientierte Gitter. Die Drittelung des Abstandes der regulären Reflexe bei den Brückschen Aufnahmen durch diese Satelliten wird dadurch erklärt, daß diese Störungsgebiete die dreifache Periode des (111)-Netzebenenabstandes aufweisen.

Dagegen ist bei der Nickelschicht, die Cochrane auf der bearbeiteten (110)-Fläche von Kupfereinkristallen elektrolytisch niedergeschlagen hatte, das Nickelgitter gleich von Beginn an dem der Unterlage parallel. Das ist infolge der nahezu gleichen Atomabstände beider Metalle möglich. Doch bilden sich auch hier bei weiterem Wachsen gleichfalls Zwillingsschichten nach (111) und (11$\bar{1}$), die lamellenartige Form haben und von v. Laue mit der Bezeichnung „Wellblechstreifen" charakterisiert sind. Diese Schichten erklären die Satelliten in den Cochraneschen Aufnahmen.

Ag.

O. Goche and H. Wilman, *The structure of silver films.* Proc. physic. Soc. **51** (1939) 625—651

Dünne Silberschichten werden im Vakuum auf Steinsalzflächen bei 200° aufgedampft und mit Elektronenstrahlen sowohl in Reflexion wie mit Durch-

[1]) M. v. Laue, Ann. Physik **26** (1936) 55; **29** (1937) 211; **30** (1937) 616; M. v. Laue, K. H. Riewe, Z. Kristallogr. **95** (1936) 408.

strahlung untersucht. Das geschieht deshalb, weil bei Ablösung der Häutchen von der Unterlage eine merkliche Verzerrung erfolgt. Die Interferenzbilder bestätigen die Menzersche Erklärung der auftretenden Satelliten, die auf den Durchstrahlungsaufnahmen auch hier gefunden und durch Abbildungen mitgeteilt werden, wonach diese nämlich eine anfängliche Zwillingsbildung der Kristallite nach (111) verraten (s. d. vorstehende Referat). Doch kann eine oktaedrische Begrenzung der Kristallite nicht bündig erwiesen werden. Ferner läßt sich mit Hilfe einer ausführlichen rechnerischen Betrachtung zeigen, daß bei dem losgelösten Häutchen die Krümmungen längs der Würfelkante und der Flächendiagonalen erfolgt sind, was dem Zwillingscharakter der den Film bildenden Kristallite entspricht. Eine Abbildung verdeutlicht den Vorgang.

Einige von den losgelösten Häutchen werden im Vakuum 2 bis 4 Minuten auf 500° bis 600° erhitzt. Dabei verschwinden die Satelliten allmählich und machen einem scharfen Punktbilde Platz, das eine exakte Orientierung des Silbergitters zu dem der ursprünglichen Steinsalzunterlage verdeutlicht. Die hohe Beweglichkeit der Silberatome nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren der Kristallite wird damit erwiesen.

Au, Pd, Cu, Ni, Al, Mg, Be.

L. H. Germer, *Electron diffraction studies of thin films I. Structure of very thin films.* Physic. Rev. **56** (1939) 58—71.

Eine Reihe von Metallen wird in äußerst dünnen Schichten mit Elektronenstrahlen durchstrahlt ($L\lambda = 2.3 \cdot 10^{-6}$ mm²)[1]). Die Filme werden auf Kunstharzhäutchen von 200—100 Å Dicke[2]), die von einem Mikrometerschlitz gehalten werden, aufgedampft. Die Verdampfung erfolgt von einem elektrisch erhitzten Wolframband aus. Die Dicke wird durch Entfernung von der Verdampfungsstelle variiert, während Zeit und Stromstärke (5 sec, 40 Amp.) gleich gewählt werden. Die Dicke der Schicht wird durch Sonderversuche mittels Wägung bestimmt, bei der eine Proportionalitätskonstante herausspringt, mit Hilfe derer die jedesmalige Schichtdicke berechnet werden kann.

Die meisten mitgeteilten, auch z. T. bildlich wiedergegebenen Aufnahmen erstrecken sich auf Gold, das in Schichten von 22 Å, 10 Å, 5,2 Å herunter bis zu 0,5 Å untersucht wird. Bei den dünnsten Schichten wird das Metall zweiseitig aufgedampft. Weiter werden noch *Pd*, *Cu*, *Ni* und *Al* vom *A* 1-Typ und *Mg* und *Be* vom *A* 3-Typ untersucht.

Gemeinsam kann von den Beugungsbildern folgendes gesagt werden: Die Kristalle zeigen statistische Unordnung auf den Filmen. Die Verbreiterung der Ringe wird ausgemessen und danach die Kristalldimensionen mit Hilfe der Scherrerschen Gleichung errechnet. Es zeigt sich, daß die Korngröße vielfach die Schichtdicke übersteigt, so z. B. ergibt ein Goldfilm die mittlere Schichtdicke von 5,2 Å, während für die Kristalle 30 Å als Länge errechnet wird. Ähnlich bei den anderen Metallen. Es muß also angenommen werden, daß die

[1]) Außer den reinen Metallen werden noch anorganische Verbindungen untersucht: *CsJ*; *CuCl*; *NaF*; CaF_2; Sb_2O_3. S. diese.

[2]) Aufgeführt wird die dem Referenten unbekannte Substanz Formvar No. 1595 der Shawinigan Products Corporation, und Resoglaz. Chloroformlösungen.

Atome in lebhafter Bewegung längs der Oberfläche sind und dann zu Kristallen zusammentreten. Bei den dünneren Filmen kann aber auch auf teilweise amorphen Zustand geschlossen werden. Zum Teil aber können die Ringe nicht gedeutet werden, so bei zwei sehr dünnen Palladiumfilmen und einem sehr dünnen Nickelfilm. Bei Kupfer überlagert sich alsbald das Linienbild des Oxyduls, um schließlich zu überwiegen, namentlich bei den dünneren Filmen. — Eine Orientierung der Kristalle ist nicht zu bemerken, was durch Schrägaufnahmen festgestellt wird. Nur bei Aluminium scheint eine leichte Bevorzugung der (111)-Ebene für die Filmebene zu bestehen.

Kupfer, *Cu*.

W. A. Wood, *Structure of metals under deformation.* Nature **143** (1939) 163—164.

Kupfer wird kalt ausgewalzt, und zwar um 81%. Hierbei zeigt das Rückstrahlbild für die (400) α_1- und α_2- und den (331)β-Reflex außer einer starken Verbreiterung, die auf Kornzerkleinerung zurückgeführt wird, noch weiter eine starke Verschiebung der Linien gegenüber denen des angelassenen Ausgangsmaterials an, entsprechend einer Gittervergrößerung. Die Umkehrung des Effektes, die bei einer weiteren Walzung zu 90% gefunden wird, wird der Erholung des Metalls zugeschrieben. Denn die gleichen Beobachtungen können bei einem viel früheren Walzzustande (20%) gemacht werden. — Der Einfluß dieses Vorgangs — Kornverkleinerung und Gittervergrößerung — auf den Bruch wird diskutiert.

Cu, Ni, Rh.

G. W. Brindley and P. Ridley, *An X-ray study of lattice-distortion in copper, nickel and rhodium.* Proc. Phys. Soc. London **51** (1939) 432—448.

Die Intensitäten und die Linienverbreiterungen passender Reflexe von Feilspänen von Kupfer, Nickel und Rhodium[1]) werden bestimmt, erstere im Vergleich mit chemisch reduziertem Pulver.

Für Kupfer ist ZnK_α-, für Nickel CuK_α-Strahlung verwendet, für *Rh* außerdem noch *Ni*-, *Co*- und *Fe*-Strahlung. Laue-Aufnahmen.

Die durch die Bearbeitung hervorgerufene Gitterverzerrung verringert die Intensitäten, am meisten bei Kupfer, am wenigsten bei Rhodium. Dagegen ist die Linienverbreiterung bei Kupfer am kleinsten und bei Rhodium am größten, in derselben Folge wie die Härte

Die Ergebnisse werden diskutiert unter den Gesichtspunkten einer periodischen Verlagerung der Atome und einer regellosen Orientierung. Die Intensitätsabnahmen können als Effekt einer regellosen Verschiebung der Atome und die Verbreiterung als eine Folge der Veränderung des Gitterparameters des betroffenen Korns erklärt werden.

[1]) Für *Cu* und *Ni*: G. W. Brindley, F. W. Spiers, Philos. Mag. **20** (1935) 882. Für *Rh*: G. W. Brindley, P. Ridley, Proc. Phys. Soc. London (A) **50** (1938) 501. SB VI, 54.

Magnesium, *Mg*.

1. H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, *Studien über chemische Bindung mittels Fourier-Analyse II.* Naturwiss. **26** (1938) 479—480.

Es wird eine äußerst sorgfältige dreidimensionale Fourier-Analyse beim Magnesium durchgeführt, um neben den parallel untersuchten anderen Bindungsarten Material für eine Aussage über die metallische Bindung gewinnen zu können[1]).

Zu diesem Zweck wird die Elektronendichte längs fünf verschiedenen ausgezeichneten Richtungen bestimmt.

Das Ergebnis ist, daß die Elektronendichte vom Atom aus sehr rasch auf einen ziemlich konstanten und überall gleichen Betrag von 0,1 Elektron pro $Å^3$ abfällt, was etwa dem entspricht, wenn man zwei Elektronen pro Atom gleichmäßig über das ganze Gitter oder über den Zwischenraum zwischen den Atomen verteilt. Es wird geschlossen, daß zwei Leitungselektronen im Magnesium vorhanden und ohne feste Plätze im Gitter verteilt sind. Im Mittelpunkt der von Atomen freien Basisdreiecke wird zwar eine etwas größere Anhäufung, und darüber und darunter (in der *c*-Richtung) je eine, praktisch bis auf 0 gehende Senke aufgefunden. Doch kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, wie weit dieser Befund reell ist.

2. G. V. Raynor and W. Hume-Rothery, *A technique for the X-ray powder photography of reactive metals and alloys with special reference to the lattice spacing of magnesium at high temperatures.* J. Inst. Metals **65** (1939) 477—485.

Zunächst wird ein einfacher Glasapparat beschrieben, der es gestattet, Feilspäne von Metallstücken in Argonatmosphäre herzustellen, zu sieben und in ein dünnwandiges, zu versiegelndes Glasröhrchen zu bringen. — So hergestellte Magnesiumfeilspäne werden in einer Heizkammer, die früher beschrieben und bereits verwendet worden war[2]), mit CuK_α-Strahlung untersucht. Dabei werden die Linien (220); (124); (106); (205) und (302), bei höheren Temperaturen auch (222) und (130) benutzt. Die Temperaturen reichen bis etwa 600°. Die Schwierigkeiten, die sich durch die Reaktion des Glases mit dem Dampf des Magnesiums bei den höheren Temperaturen ergeben, werden dadurch überwunden, daß zunächst Paraffin zugemischt wird, und bei der höchsten Temperatur dadurch, daß ein zurechtgefeiltes Magnesiumstäbchen mit kleinerer Oberfläche genommen und mehrere solche Proben zur selben Aufnahme verwendet werden. Die gefundenen Werte gibt die folgende Tabelle wieder:

T	*a*	*c*	*c* : *a*
10°	3,2017 Å	5,1986 Å	1,6237
30°	3,2035 Å	5,2015 Å	1,6237
160°	3,2147 Å	5,2203 Å	1,6239
310,5°	3,2278 Å	5,2423 Å	1,6241
455°	3,2420 Å	5,2663 Å	1,6244
506,8°	3,2485 Å	5,2772 Å	1,6245
597°	3,2599 Å	5,2960 Å	1,6246

[1]) Dieselben Forscher: Ann. Physik **34** (1939) 393. Naturw. **26** (1938) 29. S. a. die Referate Diamant, S. 58; *NaCl*, S. 68; Hexamethylentetramin, S. 244; Tiefquarz, SiO_2, S. 86; Oxalsäuredihydrat, S. 253.

[2]) W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds, Proc. Roy. Soc. London (A) **167** (1936) 25. SB VI, 41 (Silber).

Mit steigender Temperatur nähert sich also das Achsenverhältnis mehr dem idealen 1,633 der dichtesten hexagonalen Kugelpackung.

Bis etwa 300° ist die Temperaturausdehnung nahe linear, von da ab nimmt sie mehr zu, und zwar in beiden Achsenrichtungen. Die mittleren Koeffizienten gibt folgende Tabelle:

Temperaturintervall	α_a	α_c
0—160°	$27{,}0 \cdot 10^{-6}$	$27{,}9 \cdot 10^{-6}$
160—310°	$27{,}3 \cdot 10^{-6}$	$28{,}2 \cdot 10^{-6}$
310—455°	$30{,}6 \cdot 10^{-6}$	$31{,}8 \cdot 10^{-6}$
455—600°	$39{,}3 \cdot 10^{-6}$	$40{,}2 \cdot 10^{-6}$

Zink, *Zn*.

M. L. Fuller, *Electron diffraction effects from polished zinc surfaces.* Trans. Amer. In. min. metallurg. Engr. Inst. met. div. **133** (1939) 253—262. Techn. Publ. 965. Diskussion 262—266.

Metallographisch polierte Zinkoberflächen werden mit Elektronenstrahlen von 40—45 kV unter einem Winkel von ungefähr 0,5° bestrahlt. Auch hier wird das gleiche Ergebnis erzielt, wie bei anderen Metallen: Es treten zwei diffuse Halos auf, die etwa denselben d_{Bragg} entsprechen wie bei anderen Metallen. Jedoch kann der Verfasser noch weitere Interferenzen feststellen. Es treten Vertikallinien auf, drei oder sogar fünf, die an den Stellen, wo sie die Halos durchschneiden, deutliche Schwärzungsverstärkungen hervorrufen. Weiter kommt bei sehr kleinem Streifungswinkel, nämlich 0,21°, noch ein weiterer Halo hinzu, der innerhalb der beiden anderen liegt. Für diese Halos kann aber auch bei *Zn* keine Beziehung zur Gitterstruktur gefunden werden. Die Vertikallinien, die besonders nach Anlassen auf 50° (16—50 Stunden) auftreten, lassen sich als von sehr winzigen Kriställchen herrührend deuten, die mit ihrer Basis in der Politurebene liegen. — Etwaige Beeinflussung des Beugungsbildes durch organische Schichten wird vermieden, sowie auch die Bildung einer Oxydschicht. Wo sich scharfe Interferenzen bemerkbar machen, können diese als von basischem Zinkcarbonat verursacht erklärt werden, das sich durch Sauerstoff, Kohlensäure und Feuchtigkeit bildet.

Die Erklärung der gefundenen Interferenzen rückt also von der einer Beilby-Schicht mit einem amorphen Anordnungszustand der Atome auf polierten Metallschichten ab. Allerdings können Erklärungen für das Auftreten der Halos einerseits und für das Nichtauftreten gewisser zu erwartender kristalliner Interferenzen nicht befriedigend gegeben werden.

In der anschließenden schriftlichen Diskussion weist H. R. Nelson darauf hin, daß er von polierten Oberflächen eines Eisen-Regulus Interferenzbilder mit Elektronenstrahlen erhalten hat, welche denen von Fuller beim Zink erzielten weitgehend entsprechen. Lediglich in den Intensitätsfolgen sind Abweichungen vorhanden.

Cadmium, *Cd.*

G. W. Brindley and P. Ridley, *An X-ray investigation of atomic vibrations in cadmium*[1]). Proc. physic. Soc. (A) **51** (1939) 73—80.

Feinstes Cadmiumpulver wird durch Zinkpulver aus Cadmiumsulfatlösung ausgefällt. Zur Röntgenuntersuchung wird dies mit Aluminiumpulver vermischt. Gemessen werden die Intensitäten einer Anzahl von Linien bei 86° *K* und 293° *K* (Zimmertemperatur) und zwar zunächst relativ. Da aber für Aluminium die absoluten Reflexionsintensitäten bei diesen Temperaturen bekannt sind, können durch Vergleich auch für Cadmium die absoluten Intensitäten gewonnen und verglichen werden. Zur besonderen Betrachtung werden von Cadmium die Linien $(11\bar{2}2)$ und $(20\bar{2}1)$ ausgewählt, von Aluminium die Bezugslinien (220) und (311).

Hieraus lassen sich zwei charakteristische Temperaturen Θ errechnen, die in den Temperaturkoeffizienten M für die Reflexintensitäten ($f_T = f \cdot e^{-M}$) eingehen, und deren einer für die Richtung $\psi = 0$, der andere für $\psi = 90°$ gilt, wobei ψ den Winkel des Ebenenlotes mit der *c*-Achse bezeichnet. Für dazwischen liegende Winkel werden die Werte durch elliptische Addition gewonnen. Es ergibt sich: $\Theta_0 = 107°$ und $\Theta_{90} = 164{,}5°$ (absolut). In analoger Weise lassen sich die mittleren Elongationen der Atome in den Richtungen $\psi = 0$ und $\psi = 90°$ errechnen, und zwar bei 86° *K*: $\sqrt{u_0^2} = 0{,}100$; $\sqrt{u_{90}^2} = 0{,}066_8$; bei 293° *K*: $\sqrt{u_0^2} = 0{,}182$; $\sqrt{u_{90}^2} = 0{,}118$, alle in Å. Die Werte von Θ werden mit denen verglichen, die Grüneisen und Goens[2]) aus den Ausdehnungskoeffizienten errechnet hatten.

Quecksilber, *Hg* (flüssig).

R. N. Boyd and R. R. Wakeham, *The effect of temperature on the structure of mercury.* J. chem. Physics **7** (1939) 958—962.

Substanz: Flüssiges Quecksilber wird bei den Temperaturen — 36°; —34°; 0°; 30°; 75°; 125°; 175° und 250° bestrahlt. Ein besonderes Gefäß gestattet einer freien Oberfläche diese Temperaturen zu geben. Kondensation von Wasserdampf bei den tiefen Temperaturen wird durch Überblasen getrockneter Luft vermieden. Zur Vermeidung etwaiger von Oxyd herrührender Reflexe bei höheren Temperaturen wird die Oberfläche abgestreift.

Röntgenmethoden: Verwendet wird MoK_α-Strahlung, die durch ZrO_2 gefiltert ist. Der Einfallswinkel beträgt nur 4° 11′ und ist kleiner als bei den Versuchen anderer Experimentatoren. Der Film hat einen Krümmungsradius von 7 cm und ist gegen *L*-Strahlung des Quecksilbers durch eine Nickelfolie geschützt. Die Filme werden zur Hälfte 4 Stunden, die andere Hälfte 8 Stunden belichtet, um günstige Intensitätsvergleichsbedingungen zu erhalten. Mikrophotometrische Ausmessung, Korrektionen für Polarisation und Absorption.

Ergebnisse: Als neu gegenüber den älteren Beobachtungen wird ein starker Buckel bei dem Abbeugungswinkel von etwa 10° festgestellt, der auf den Inten-

[1]) S. die Arbeiten der gleichen Autoren über dasselbe Gebiet: Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. **3** (1936) 200; Proc. physic. Soc. (A) **50** (1938) 757. SB VI, 44.

[2]) E. Grüneisen, E. Goens, Z. Physik **29** (1924) 141.

sitätskurven deutlich zu erkennen ist. Daß er real ist, wird durch besondere Versuche erwiesen, sowie auch dadurch, daß er sich mit steigender Temperatur verschiebt, und zwar in entgegengesetzter Richtung, wie die anderen Maxima. Aus den Intensitätskurven wird die Menkesche W-Funktion errechnet und graphisch wiedergegeben. Ebenso werden die radialen Verteilungskurven mitgeteilt (s. Fig. 30). Es ist zu sehen, daß die Buckel der Kurven mit steigender Temperatur immer flacher werden und sich zu größeren Abständen verschieben, ausgenommen der neu aufgefundene, der die entgegengesetzte Richtung einschlägt. Die Erklärung ist folgende: die erste Schale, welche die das Bezugsatom unmittelbar berührenden Atome umfaßt, lockert sich mit zunehmender Wärmebewegung mehr und mehr auf, und die entstehenden Lücken gestatten ferneren Atomen eine größere Annäherung an das Bezugsatom, bis sie bei ganz hohen Temperaturen mit zur ersten Schale gehören. — Aus der von den Buckeln eingeschlossenen Fläche wird für die nächste Umgebung eine Anzahl von 6 Nachbaratomen erschlossen, eine Zahl, die der der Nachbaratome im festen Körper entspricht. (Die senkrechten Striche in der Figur 30 geben Abstand und Zahl der Nachbaratome wieder).

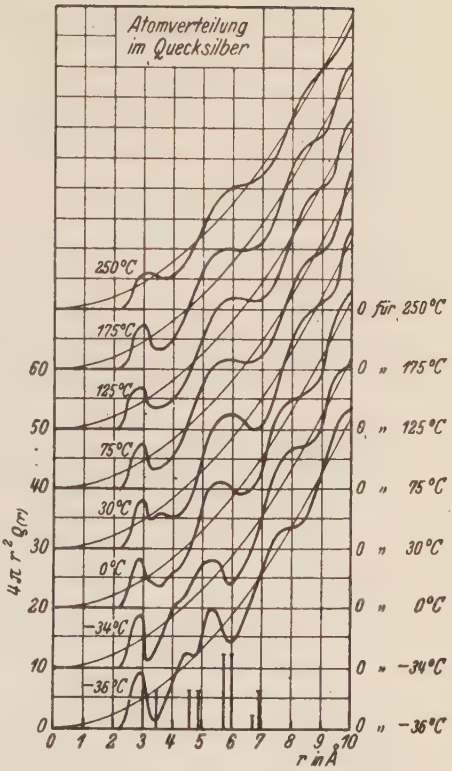


Fig. 30. Quecksilber, flüssig.

Scandium, *Sc.*

1. K. Meisel, *Die Kristallstrukturen des metallischen Scandiums.* Naturw. 27 (1939) 230.

Die Auswertung von Pulveraufnahmen ergibt, daß ein Teil der Linien einer kubischen dichtesten, ein anderer einer hexagonalen dichtesten Packung zugeschrieben werden kann. Die Abmessungen sind:

Kub. dichtest: $a = 4{,}532 \pm 0{,}005$ Å. $\sigma_x = 3{,}20 \pm 0{,}01$
Hexag. dichtest: $a = 3{,}30 \pm 0{,}01$ Å; $c = 5{,}23 \pm 0{,}01$ Å;
$c : a = 1{,}585$. $\sigma_x = 3{,}02 \pm 0{,}04$.

Die experimentelle Dichte $\sigma_{pyk} = 3{,}1$ stimmt mit diesem Befunde vorzüglich überein. Scandium ist also dimorph, seine beiden Strukturen entsprechen seiner Stellung im periodischen System.

2. H. Bommer, *Magnetochemische Untersuchungen XXXIV. Das magnetische Verhalten von Scandium, Yttrium und Lanthan.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 357—362.

Aus Pulveraufnahmen (Strahlung nicht angegeben) wird für Scandium hexagonale Struktur gefunden. $a = 3{,}302 \pm 0{,}003$ Å; $c = 5{,}245 \pm 0{,}006$ Å; $c : a = 1{,}588$.

Yttrium, *Y.*

H. Bommer, *Magnetochemische Untersuchungen XXXIV. Das magnetische Verhalten von Scandium, Yttrium und Lanthan.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 357—362,

Für die Gitterkonstanten des Yttriums werden nicht unerheblich andere Größen der hexagonal-dichtesten Packung als von Quill[1]) gefunden: $a = 3{,}629 \pm 0{,}004$ Å; $c = 5{,}750 \pm 0{,}007$ Å; $c : a = 1{,}585$. $\sigma_x = 4{,}47_5$.

Atomradius: $r^{[K12]} = 1{,}797$ Å.

Diamant, *C.*

R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, *Anwendung der röntgenographischen Fourier-Analyse auf Fragen der chemischen Bindung.* Ann. Physik (5) **34** (1939) 393—445.

Die Verfasser verfolgen in ihrer Arbeit die Absicht, aus der fourieranalytischen Projektion der Elektronendichten bei geeigneten Substanzen auf passende Ebenen Aussagen über die ionogene (heteropolare), homöopolare, metallische und andersartige (im Kristall vorhandene) Bindung zu machen. Die Untersuchungen werden an *NaCl*, Diamant und Hexamethylentetramin (s. d. entsprechenden Referate) angestellt[2]).

Die Experimentalmethode, das rechnerische Verfahren, die Bestimmung von Absorption, primärer und sekundärer Extinktion werden ausführlich beschrieben. Diesbezüglich, sowie wegen der Verwendung rechnerischer Kunstgriffe, wie z. B. der Einführung eines Temperaturfaktors zur Erzwingung schnellerer Konvergenz und anderer Einzelheiten, muß auf die umfangreiche Originalarbeit verwiesen werden.

Bei Diamant wird als Projektionsrichtung die [110]-Richtung gewählt. Dann liegen gewisse C — C-Bindungen der Projektionsebene parallel, erscheinen also unverkürzt. Verwendet wird MoK_α- und K_β-Strahlung, sowie PdK_α-Strahlung, womit Reflexe bis zu (11 3 3) vermessen werden können.

Es zeigt sich, daß hier, bei homöopolarer Bindung, nirgendwo zwischen den Atomen ein völliges Absinken der Elektronendichte auf Null festzustellen ist, im Gegensatz zum Befunde bei *NaCl*, als Vertreter der heteropolaren Bindung. Jedoch kann ein ausgeprägtes, deutliches Maximum der Elektronendichte

[1]) L. L. Quill, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 59. SB II, 171.

[2]) s. a. d. Referat Magnesium, S. 54.

zwischen den Atomen, einer etwa vermuteten Anhäufung von Bindungselektronen entsprechend, nicht gefunden werden.

Der Vergleich des Ganges der Atomfaktoren, gewonnen aus den experimentellen Strukturfaktoren, mit den theoretischen Werten nach Hartree und Pauling fällt, bei dem wenig steilen Abfall für F_c, nicht ganz so günstig aus, wie ein analoger Vergleich bei Steinsalz.

Graphit.

H. E. Blayden, H. L. Riley and A. Taylor, *Studies in graphite formation. Part III. An X-ray study of the carbonisation of (a) cellulose and (b) bituminous coal.* J. chem. Soc. London **1939**, 67—75.

Cellulose in Form von aschefreiem Filtrierpapier, und Gesteinkohle aus Northumberland werden im elektrischen Ofen bei steigenden Temperaturen

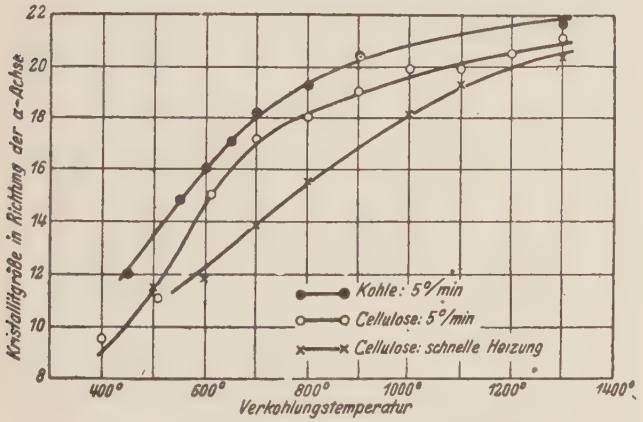


Fig. 31. Kristallitgröße von Graphitteilchen.

von 400 bis 1300° unter Stickstoffatmosphäre carbonisiert. Von den gewonnenen Produkten werden mit CoK_α-Strahlung Pulveraufnahmen gemacht. Die Linienverbreiterungen werden zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet. Das Ergebnis ist folgendes: In Richtung der c-Achse bleibt die Kristallitausdehnung von der tiefsten bis zur höchsten Temperatur die gleiche. Dagegen zeigt sich eine Zunahme in Richtung der a-Achse, was einem Anwachsen der Sechseckfläche des Graphits entspricht. Die Figur 31 gibt die Ergebnisse graphisch wieder. Die beiden Ausgangsmaterialien weisen aber untereinander Unterschiede auf. Der Cellulose-Graphit besteht aus etwa vier Ebenen, der von der bituminösen Kohle stammende Graphit hat deren fünf. Weiter ist der c-Parameter verschieden, er beträgt bei Cellulosegraphit 3,68 Å, bei Kohlegraphit 3,53 Å, ist also bei dem fünfschichtigen Graphit kleiner, als bei dem vierschichtigen (der Wert für $c/2$ bei gutem Ceylongraphit beträgt 3,3498 Å[1]).

[1]) U. Hofmann, D. Wilm, Z. Elektroch. **42** (1936) 504. SB IV, 80.

Die Länge der a-Achse ist bei beiden Sorten des Graphits gleich, nämlich 2,38 Å, aber doch merklich kleiner als bei Ceylongraphit 2,46 Å. Dementsprechend ist auch der $C - C$-Abstand in dem mikrokristallinen Graphit mit $1{,}37_5$ Å kleiner, als bei makrokristallinem mit 1,415 Å.

Graphitsäureverbindungen.

W. Rüdorff, *Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits.* Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 42—68.

Zweck der Arbeit ist die rechnerische Nachprüfung und weitere Ausarbeitung der Vorstellungen über die Verbindungen des Graphits mit verschiedenen anorganischen Säuren, die schon in einer Reihe von vorangegangenen Arbeiten behandelt worden sind[1]). — Bei der Bildung dieser Verbindungen, die als

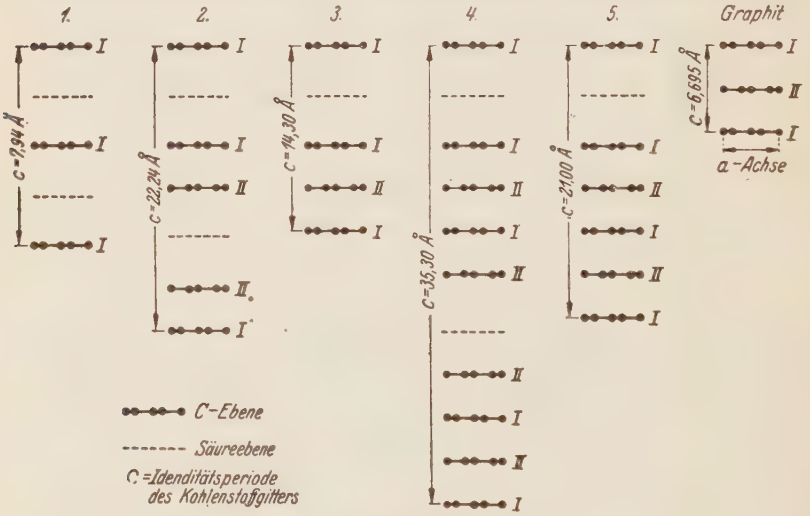


Fig. 32. Graphit-Salpetersäure.

Produkte einer „laminaren" Reaktion zu bezeichnen sind, schieben sich Schichten, die nur die Säure-Anionen und Moleküle enthalten, zwischen die unversehrt bleibenden Graphitschichten. Als 1. Stufe wird diejenige Verbindung bezeichnet, bei der eine Graphitschicht mit einer Säureschicht abwechselt, die 2. Stufe enthält auf zwei Graphitschichten eine Säureschicht, die dritte auf drei usf. Im einzelnen werden in der Arbeit verschiedene Fragen behandelt, so die der Identitätsabstände in der c-Richtung, die Lage und Orientierung der Säure-

[1]) U. Hofmann, A. Frenzel, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1248. SB II, 178. — E. Csalán, Diss. T. H. Berlin 1935. SB VI, 46. — U. Hofmann, W. Rüdorff, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 1017. SB VI, 46. — Dieselben, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 1.

anionen in den Schichten der 1. Stufe, die Orientierung der Graphitschichten in den verschiedenen Stufen zueinander u. a. m.

Beobachtungsmaterial sind Drehkristall- und Debye-Aufnahmen mit *Cu*-Strahlung.

Zunächst wird gezeigt, daß bei der 1. Stufe die Identitätsperiode nur eine Kohlenstoffschicht umfaßt, nicht zwei, wie Frenzel und Csalán dies ange-

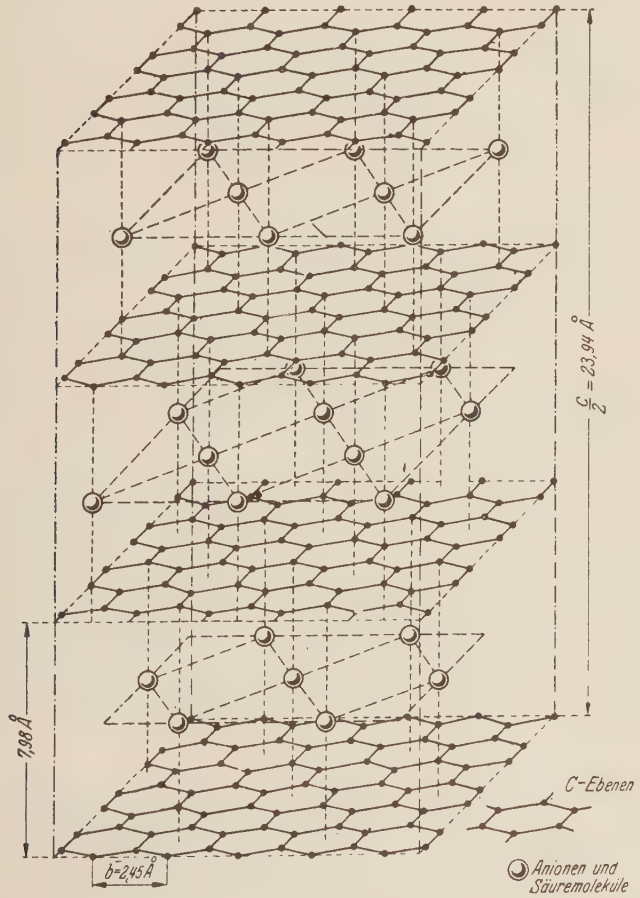


Fig. 33. Graphit-Schwefelsäure.

nommen hatten. Dies Ergebnis fußt auf der Intensitätsberechnung der (0 0 *l*)-Interferenzen der Schwefelsäure-, Salpetersäure- und Selensäureverbindungen und Vergleich mit den Beobachtungsdaten. Die Identitätsperioden der folgenden Stufen ergeben sich durch die Hinzufügung von ganzzahligen Vielfachen der Graphitperiode 3,35 Å zu der Identitätsperiode der 1. Stufe. Als Beispiel werde die Schwefelsäureverbindung angeführt:

1. Stufe 7,98 Å = 7,98 Å
2. Stufe 11,33 Å = 7,98 Å + 1 · 3,35 Å
3. Stufe 14,72 Å = 7,98 Å + 2 · 3,35 Å
4. Stufe 18,09 Å = 7,98 Å + 3 · 3,35 Å
5. Stufe 21,46 Å = 7,98 Å + 4 · 3,35 Å

. . . . . .

11. Stufe 41,68 Å = 7,98 Å + 10 · 3,35 Å.

Für die Lagen der Säuretetraeder in den 1. Stufen bei der Schwefelsäure, Überchlorsäure, Selensäure, wird gezeigt, daß das SO_4^{2-}- usw. Tetraeder in der Mitte zwischen zwei Graphitschichten und zwar so liegt, daß eine Oberkante und die dazu rechtwinklige Unterkante des regulären Bisphenoids den Schichten parallel sind. — Die Nitrationen der Salpetersäureverbindungen, ebene Dreiecke, bilden zwei Schichten zwischen den Graphitebenen, jede um 0,982 Å gegen die Mittelebene verschoben.

Für die 2., 3. und 4. Stufe der Salpetersäure-, Schwefelsäure- und Überchlorsäure-Verbindung erweist die rechnerische Intensitätenvergleichung, daß die Einlagerung der Anionenschichten in das Graphitgitter eine regelmäßige ist; die Aufeinanderfolge ist weder statistisch ungeordnet noch unregelmäßig.

Wie die relative Anordnung der Graphitschichten in den verschiedenen Stufen der Salpetersäure- und Überchlorsäure-Verbindung zu denken ist, zeigt die beigegebene Figur der Originalarbeit (Fig. 32).

Daraus geht auch hervor, daß für die 2. und 4. Stufe eine Verdoppelung der Identitätsperiode erforderlich ist.

Bei der Schwefelsäureverbindung läßt sich für die Zwischenstufen noch kein einfaches Bauprinzip bezüglich der Verschiebung der Kohlenstoffschichten in der *a*- und *b*-Richtung angeben. — Die erste Stufe weist eine α- und β-Modifikation auf. Bei der α-Form liegen die Graphitschichten identisch übereinander. Für die β-Form ist eine relative Verschiebung vorhanden, so daß sie wie bei Graphit liegen. Da für die Lagerung der Anionenschichten die Identität erst nach drei Schichten wieder da ist, folgt für die gesamte Identität der β-Modifikation (der Schwefelsäure) eine Periode von 47,88 Å. Dies ist aus der beigegebenen Figur der Originalarbeit zu ersehen (Fig. 33).

Zinn, *Sn*.

G. W. Brindley, *The widths of X-ray reflections from metals at 86° and 293° absolute.* Proc. Leeds Phil. and Lit. Soc. **3** (1939) 520—525.

Vergleichsweise werden die Interferenzbreiten einer Anzahl Linien von *Mg*, *Al*, *Cd* und *Sn* bei den Temperaturen 293° und 86° bestimmt. Während bei den erstgenannten drei Metallen die geringe Verbreiterung unschwer auf den etwas zunehmenden Reflexionswinkel zurückgeführt werden kann, ist sie beim Zinn deutlich größer. Die Erklärung ist die, daß das bei der höheren Temperatur stabile weiße Zinn bei der tieferen sich im metastabilen Zustand befindet. Das Metall trachtet danach, in die stabile graue Modifikation überzugehen, was Gitterverzerrungen nach sich zieht, die die Verbreiterungen hervorrufen.

Zinn, *Sn* (flüssig).

C. Gamertsfelder, *The diffraction of X-rays by liquid tin and liquid chlorine.* Physic. Rev. **55** (1939) 1116 (Vortragsreferat).

Flüssiges Zinn und zwar eine Schicht von 0,006 cm Dicke, wird bei 250° und 390° mit MoK_α-Strahlung, die durch Kristallreflexion monochromatisiert ist, durchstrahlt. Bei 250° zeigen sich drei Maxima, die in der üblichen Weise analysiert werden, um die Atomverteilung zu erhalten. Aus dem ersten Maximum ergibt sich ein Abstand von 3,38 Å und aus dem Flächeninhalt des Buckels der Photometerkurve kann auf eine Anzahl von 10 nächsten Nachbarn geschlossen werden, was gut mit der Umgebung des weißen Zinns als Kristall übereinstimmt. Bei 390° ist das Bild ein ähnliches, doch sind die Buckel weniger scharf.

Arsen, *As*.

H. Stöhr, *Beiträge zur Kenntnis der Allotropie des Arsens.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 138—144.

Substanz: Mittels Sublimation im Hochvakuum in einem Glasrohr von 30 cm Länge und 1,5 cm lichter Weite können durch verschiedene Temperierung der Wandung drei unterscheidbare Modifikationen des Arsens in drei getrennten Zonen gesondert werden. Um 300° herum silberweißes, metallisch glänzendes, kristallines, sich an der Luft schwärzendes α-Arsen, bei 200° ein silberweißes, metallisch glänzendes, glasiges, sprödes weiches Sublimat mit muscheligem Bruch (β-Arsen), an das sich die dritte Modifikation (γ-Arsen) anschließt (Absitztemperatur etwa 100°), silberweiß, metallisch glänzend, miteinander verwachsene Stäbchen, spröde, etwas härter als β. Die beiden letztgenannten Modifikationen bleiben monatelang blank. Bei Sublimation in schnellem Wasserstoffstrom erhält man außerdem eine vierte Modifikation (δ), die als grauschwarzes feines Pulver entsteht.

Röntgenmethoden: Nur die α-Form gibt ein Pulverdiagramm, das sich in Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums rhomboedrisch indizieren läßt: $a = 4{,}123 \pm 0{,}008$ Å; $\alpha = 54° 10' \pm 3'$. $\sigma_x = 5{,}78 \pm 0{,}05$. Die Dichtemessungen ergeben für die vier Modifikationen: σ_α: 5,73 ± 0,01; σ_β: 4,73 ± 0,01; σ_γ: 4,97; 5,01; 5,04; σ_δ: 5,07; 5,07; 5,18. Weiter wird die magnetische Suszeptibilität bestimmt und zwar zu

	α	β	γ	δ	
+ 28°	− 5,5 ± 1	− 23,7	− 23,0	− 23,0	Alle $\times 10^{-6}$.
− 183°	+ 1 ± 1,5	− 22,6	− 22,4	− 22,8	

Die Umwandlung der röntgenamorphen Formen in die kristallisierte α-Form vollzieht sich zwischen 270° und 280°.

Schwefel, *S*.

S. R. Das and K. Ghosh, *A study of sulphur allotropes by the X-ray diffraction method (Part II).* Indian J. Physics **13** (1939) 91—105. Nature **143** (1939) 165.

Die in einer früheren Arbeit beschriebenen, neu aufgefundene Modifikation elementaren Schwefels[1]), welcher die Bezeichnung S_ω beigelegt wurde,

[1]) S. R. Das, Indian J. Physics **12** (1938) 163. SB VI, 51.

wird weiterhin bezüglich ihrer Herstellung und ihrer Röntgenbilder untersucht. Die ω-Form entsteht auch, wenn flüssiger Schwefel in einen Achatmörser geschüttet und somit plötzlich abgekühlt wird. Die Modifikation wird als „abgeschreckter" („chilled") Schwefel bezeichnet und erweist sich als mit S_ω identisch. Die Farbe hängt von der Temperatur der ursprünglichen Flüssigkeit ab, zwischen 144° und 221° weiß, zwischen 242° und 352° grau, von 381° bis 445°, dem Siedepunkt des Schwefels, wieder weiß. Auch durch Sublimation wird die ω-Form erhalten. — Sie ist im Gegensatz zu α-Schwefel in CS_2 unlöslich, wandelt sich aber mit der Zeit in die lösliche α-Form um, und zwar steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur. — Das Röntgenbild ist ein ganz anderes als das des α-Schwefels. Für die Ringe der ω-Form werden folgende Bragg-Abstände in Å angegeben: 4,50; 4,02; 3,56; 3,07; 2,71; 2,10.

Schwefel, *S* (flüssig, unterkühlt).

S. R. Das, K. Das Gupta, *X-ray diffraction by supercooled liquid sulphur.* Nature **143** (1939) 332.

Geschmolzener Schwefel kann in Form kleiner Kugeln auf sauberen Oberflächen im unterkühlten Zustand gehalten werden. Auf Aluminium, Messing, usw. ist der Zustand instabil, aber auf Glasoberflächen ist es möglich, die Kugeln drei Tage zu halten, auch unter Röntgenbestrahlung. — Eine mit CuK_α-Strahlung erhaltene Aufnahme wird wiedergegeben. Die folgende Tabelle gibt die den Halos der Röntgenaufnahmen von Das[1]) und Blatchford[2]) entsprechenden Bragg-Abstände von flüssigem Schwefel.

Blatchford	130° C	3,68 ± 0,01 Å
Das	128° C	3,76 ± 0,02 Å
Das und Das Gupta	27° (unterkühlt)	3,68 ± 0,02 Å.

Es ist bezeichnend, daß der Wert des Abstandes im unterkühlten Zustand kleiner ist, als bei dem der höheren Temperatur (nach Das), im Gebiet der echten Flüssigkeit.

Selen, *Se* (gasförmig).

L. R. Maxwell, V. M. Mosley, *Internuclear distances in the gas molecules Se_2, $HgCl$, Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 and Cu_2J_2 by electron diffraction.* Physic. Rev. **55** (1939) 238 (Vortragsreferat).

Von Selendampf bei 900° werden 5 Interferenzmaxima erhalten, aus denen ein Kernabstand von 2,21 ± 0,03 Å errechnet wird. Bei niedrigeren Temperaturen polymerisieren sich die Molekeln, es ergeben sich Maxima in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher[3]).

[1]) S. R. Das, Indian J. Physics **12** (1938) 163. SB VI, 51.
[2]) A. H. Blatchford, Proc. physic. Soc. **45** (1933) 493.
[3]) J. D. Howe, K. Lark-Horowitz, Physic. Rev. **51** (1937) 380. SB V, 31.

Selen, *Se* (glasig und monoklin (α)).

S. R. Das, K. Das Gupta, *Conversion of vitreous and monoclinic (α) selenium to the hexagonal modification.* Nature **143** (1939) 165.

Mit Röntgenaufnahmen wird festgestellt, daß die Umwandlung des glasigen Selens in die hexagonale Modifikation schon bei 43°, allerdings nach einer Dauer von zwei Wochen erfolgt. Dabei befindet sich die gepulverte Substanz frei von jedem mechanischen Zwang. — Monoklines Selen wandelt sich bei 100° schon in 24 Stunden in die hexagonale Form um. Bei 80° aber kann die Umwandlung erst nach mehreren Tagen entdeckt werden. Diese Ergebnisse widersprechen z. T. den Befunden von Prins und Dekeyser[1]). — Die Verfasser sind der Ansicht, daß eine Minimaltemperatur erforderlich ist, unter der die Umwandlungen nicht einsetzen, und bemühen sich, diese Temperaturgrenzen aufzufinden.

Chlor, Cl_2 (flüssig).

C. Gamertsfelder, *The diffraction X-rays by liquid tin and liquid chlorine.* Physic. Rev. **55** (1939) 1116. (Vortragsreferat.)

Flüssiges Chlor bei 22°, unter seinem eigenen Dampfdruck, wird mit MoK_α-Strahlung, die durch Kristallreflexion monochromatisiert ist, untersucht. Die Flüssigkeit befindet sich in einem dünnwandigen Glasröhrchen von 1,5 mm Durchmesser. Man erhält drei Ringe, deren Analyse auf die übliche Weise zu einem Abstand der Atome von 1,84 Å führt. Das deutet einen zweiatomigen Molekularzustand in der Flüssigkeit an.

Holmium, *Ho*.

H. Bommer, *Kristallstruktur und magnetisches Verhalten des metallischen Holmiums.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 277—280.

Substanz: Das wasserfreie Holmiumchlorid wird mit Kalium im Vakuum bei 260° reduziert. Es ergibt sich ein lockeres Pulver von *Ho* mit *KCl*, das ausgezeichnete Röntgenogramme liefert.

Röntgenmethoden und *Ergebnisse*: Pulveraufnahmen mit *Ni*-gefilterter CuK_α-Strahlung. Stäbchendicke 0,4 mm. Hexagonale Indizierung, mit: $a = 3{,}557 \pm 0{,}003$ Å; $c = 5{,}620 \pm 0{,}005$ Å; $c : a = 1{,}580$.

B. Verbindungen *AB*.

Fluorwasserstoff, *HF*.

P. Günther, K. Holm und H. Strunz, *Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 229—239.

Substanz: Bomben-Fluorwasserstoff wird an einem gekühlten Kupferstab von 0,5 mm Durchmesser in feinen nadeligen Kristallen niedergeschlagen. Schichtdicke 0,3—0,5 mm.

[1]) J. A. Prins, W. Dekeyser, Physica **4** (1937) 900. SB V, 30.

Röntgenmethoden: Belichtet wird mit Kupferstrahlung. Benutzt wird eine besondere Tieftemperaturkamera, die den Objektträger auf die Temperaturen zwischen 91° und 153° abs. abzukühlen gestattet. Das Gas wird in den Aufnahmeraum eingelassen. Zum Schutz des Films genügt schwarzes Papier und ein Celluloidblatt.

Ergebnisse: Der Versuch, die Pulveraufnahmen mit Hilfe der Hullschen Kurven tetragonal oder hexagonal zu indizieren, entscheidet für die erstere Symmetrie. Es wird eine tetragonale Zelle mit: $a = 5{,}45$ Å; $c = 9{,}95$ Å; $c : a = 1{,}83$ angenommen. Mit einer nach Messungen von Biltz und Mitarbeitern extrapolierten Dichte σ_{exp} (für 91° abs.) = 1,735 errechnet sich $Z = 16$, daraus $\sigma_x = 1{,}787$.

Struktur: Die Verfasser behandeln das *HF*-Molekül als Kugel und kommen mit dieser Vereinfachung zu folgendem Strukturvorschlag. Die Kugeln werden in der tetragonalen Basisebene quadratisch nebeneinander gepackt, was bei dem fiktiven Kugeldurchmesser von 2,7 Å und der Basisabmessung vier Molekeln pro Basisquadrat ergibt. Die Zahl 16 pro Zelle verlangt die Übereinanderlagerung von 4 solchen Lagen. Diese Schichten können aber nicht in der Schichtung der dichtesten Packung aufeinander liegen, was die Länge der c-Achse nicht ausfüllen würde. Die Kugeln müssen vielmehr in zick-zack-förmigen Ketten längs der c-Achse angeordnet sein, so daß sich der Winkel zwischen den Mittelpunktsbindungen dreier Kugeln zu 134° ergibt. Jedoch ist eine Schraubung längs der c-Achse denkbar, oder auch eine Verschiebung der Ketten gegeneinander. Mangels genügender Beobachtungsdaten kann die Strukturerforschung einstweilen nicht weiter getrieben werden.

Die Vorstellung von kettenförmiger Anordnung der $H — F — H — F — H — F$-Ketten stimmt gut überein mit dem Befund, der für den gasförmigen Zustand mit Elektronenstrahlen von Bauer, Beach und Simons erzielt worden ist (s. das folgende Referat).

Fluorwasserstoff, *HF*, (gasförmig).

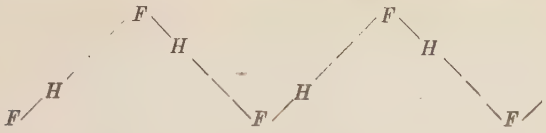
S. H. Bauer, J. Y. Beach and J. H. Simons, *The molecular structure of hydrogen fluoride.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19—24.

Käuflicher flüssiger Fluorwasserstoff wird bei 0° gehalten und strömt mit einem Dampfdruck von etwa 350 mm in das Durchstrahlungsgefäß. Das anfängliche Elektronenbeugungsbild ist noch durch Spuren von Siliciumfluorid gestört, dieses weicht aber schließlich einem solchen mit fünf erkennbaren Maxima. Die radiale Verteilungskurve, die daraus errechnet wird, zeigt Buckel bei 1,10 Å; 1,56 Å; 2,56 Å; 3,42 Å; 3,95 Å und 4,84 Å.

Aus früheren Messungen der Dampfdichte, die ein Molekulargewicht von 120 ergab[1]), war auf einen hohen Polymerisationsgrad geschlossen worden, insbesondere war das Modell eines Sechsringes, mit sechs Fluoratomen an den Ecken und den Wasserstoffatomen auf den Verbindungslinien entworfen worden. Die Durchrechnung der Intensitätskurve auf der Basis eines solchen Modells vermag den Experimentalbefund nicht befriedigend wiederzugeben. Lineare

[1]) J. H. Simons, J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2183.

und zick-zack-förmige Modelle vermögen dies besser, letzteres von der Form:



Diesem Modell wird der Vorzug gegeben, und zwar mit den Abmessungen: $F-H = 1{,}00 \pm 0{,}06$ Å; $F---H = 1{,}55 \pm 0{,}06$ Å; $F-H---F = 2{,}55 \pm 0{,}03$ Å. Der Winkel $F-F-F$ beträgt etwa $140 \pm 5°$, und die Wasserstoffatome liegen auf der Verbindungslinie der Fluoratome, innerhalb einer Abweichung von $\pm 15°$.

Solche Zick-Zack-Ketten müssen Polymere bilden, über deren Polymerisationsgrad und relative Verteilung nichts ausgesagt werden kann. Doch kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß im Strahl des gesättigten Dampfes, bevor er in den Elektronenstrahl tritt, Monomere und Ketten- oder Ring-Hexamere vorhanden sind, die zur Dissoziation Zeit benötigen. Gewisse Schwierigkeiten, die bezüglich der Dampfdichte, Verdampfungswärme, Oberflächenenergie und Dielektrizitätskonstanten bei dem Bilde des Gleichgewichts zwischen Kettenpolymeren bestehen bleiben, werden diskutiert.

System $LiF - MgF_2$.

E. Zintl und A. Udgård, *Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 150—156.

Im Platintiegel werden Mischungen von 5, 10 und 15 Mol% MgF_2 mit LiF zusammengeschmolzen und durch Ausgießen in eine wassergekühlte Platinschale rasch zur Erstarrung gebracht. Auf den mit CuK_α-Strahlung gemachten Pulveraufnahmen sind auch bei den Schmelzen mit der geringsten Zumischung die stärksten Linien des Magnesiumfluoridgitters einwandfrei zu erkennen. Wenn überhaupt, so findet ein Einbau des MgF_2 in das LiF-Gitter beträchtlich unter 5% statt. Dies steht im Gegensatz zu den Angaben von Ferrari, der aus seinen Beobachtungen geschlossen hatte, daß das Lithiumfluorid bis zu 9,4 Mol% Magnesiumchlorid aufnehmen kann[1]).

Natriumchlorid, *NaCl.*

1. M. C. F. Beukers, *Crystal growths of sodium chloride on galena.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 435—447.

Die ausgerichtete Aufwachsung von $NaCl$ auf verschieden vorbehandelten Flächen von Bleiglanz (Galenit) wird mikroskopisch und durch Elektronenbestrahlung verfolgt.

Dazu wird ein Tropfen erwärmter alkoholischer Kochsalzlösung von passender Konzentration auf die kalte Oberfläche des Trägers gebracht und nach

[1]) A. Ferrari, Atti Rendic. Acc. Naz. d. Lincei **1** (1925) 664. SB I, 184.

ganz kurzer Zeit durch Filtrierpapier wieder abgesaugt, der verbliebene Rest verdampft unter Zurücklassung einer dünnen Schicht.

Die Behandlung der Oberfläche des Bleiglanzes ist verschieden. Zuerst reine Spaltoberfläche, parallel (100). Weiterhin Schmirgelung mit feinstem Schmirgelpapier (0000). Sodann mit „Selvyt", einem weichen Politurmittel, das mit Wasser und Magnesiumoxyd angefeuchtet wird. Ätzung mit *HCl*; Polierung und Ätzung. Polierung und Erhitzung auf etwa 300° im Vakuum.

Die gebildeten Kristalle werden mit 130-facher Vergrößerung aufgenommen, die Photogramme sind wiedergegeben, ebenso die Elektronenstrahlaufnahmen, die mit $\lambda = 0{,}056$ Å erfolgen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt, wobei unter Orientierung die Bezeichnung „gut" bedeutet, daß etwa 70—100% der entstandenen Kristallite parallel zum Gitter der Unterlage liegen.

Vorbehandlung der Bleiglanzoberfläche	Elektronenstreubild	Orientierung der *NaCl*-Kristalle
Frische Spaltfläche	Diffuse Kikuchilinien und Streifen. „Flächengitter-Interferenzbild"	gut
Leicht geätzte Spaltfläche	Kreuzgitterbild, lediglich Punkte	gut
Polierte Spaltfläche	Zwei diffuse Ringe und einige Streifen	gut
Polierte und mit *HCl* geätzte Spaltfläche	Kreuzgitterbild und Ringe ungeordneter Orientierung	gut
Spaltfläche mit Schmirgelpapier 0000 gerieben	Nur Untergrundschwärzung. Punkte nicht zu bemerken	keine
Polierte Spaltfläche, mit „Selvyt" abgerieben	Nur Ringe	keine
Polierte Spaltfläche, im Vakuum auf 300° erhitzt	Feine Kikuchilinien und Streifen	gut

2. R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Ch. Peters, *Anwendung der röntgenographischen Fourier-Analyse auf Fragen der chemischen Bindung.* Ann. Physik (5) **34** (1939) 393—445.

Bezüglich des Zwecks der Arbeit und der eingeschlagenen Methoden s. d. Referat bei Diamant (S. 58).

Bei der Verwendung von MoK_α-Strahlung können für die Fourier-Analyse Reflexe bis (0 10 10) zur Berechnung herangezogen werden. Die geeignete Projektionsrichtung ist, wie bei Diamant, die [110]-Richtung, weil dann auf der Projektionsebene etwelche *Na Cl*-Bindungen unverkürzt auftreten. Die Projektionsfigur zeigt kreissymmetrische Ladungsverdichtungen um die Atomschwerpunkte, zwischen denen Stellen auftreten, an denen ein Absinken bis auf etwa $^1/_4$ Elektron pro Å^3 stattfindet. Auch diese geringe Dichte ist noch zu beseitigen, wenn die Hartreeschen theoretischen F-Werte statt der experimentellen verwendet werden. Diese Nullwerte kennzeichnen die heteropolare Bindung im Gegensatz zur homöopolaren beim Diamant (s. d.).

Die experimentellen Strukturamplituden fallen mit den theoretischen Werten nach Hartree und Pauling vorzüglich zusammen.

3. J. M. Robertson, A. R. Ubbelohde, *Titel und Methodik der Arbeit s. bei Oxalsäuredihydrat*, S. 253.

Die totale thermische Ausdehnung des Steinsalzes zwischen 90° und 290° abs. wird isotrop zu 0,0077 Å bestimmt.

Alkalihalogenide, *NaCl, NaBr, KCl, LiCl.*

H. Boochs, *Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen.* Ann. Physik (5) **35** (1939) 333—349.

Die Substanzen werden auf dünne Celluloidfolien aufgedampft und mit Elektronenstrahlen von etwa 50 kV durchstrahlt. Gemessen werden Halbwertsbreite und Ringdurchmesser, woraus Kristallitgröße und Gitterkonstante nebeneinander bestimmt werden können. Beide Größen ändern sich von Anfangswerten an durch das Stehen an der Luft. Das Gesamtergebnis zeigt folgende Tabelle:

Substanz	unmittelbar nach dem Aufdampfen	nach dem Stehen an Luft	Röntgenwert in Å	Abweichung in ‰
NaCl	5,620		5,628	— 1,4
		5,627		— 0,2
NaBr	5,954		5,961	— 1,2
		5,961		0,0
KCl	6,271		6,277	— 1,0
		6,276		— 0,2
LiCl	5,123		5,130	— 1,4

Unmittelbar nach dem Aufdampfen sind die Ringe leicht verwaschen. Es wird eine Kristallitgröße von etwa 80 Å (bei *KCl*) errechnet, die sich durch Stehen an der Luft auf 130 Å vergrößert.

Bis auf 1,5‰ stimmen die Gitterkonstanten mit den Röntgenwerten überein. Das Ergebnis ist also ein anderes als das von Finch und Fordham[1]), die eine Vergrößerung bis 6‰ gefunden hätten.

Kupfer(I)-chlorid, -bromid, -jodid, Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2, Cu_2J_2 (gasförmig).

L. R. Maxwell, V. M. Mosley, *Internuclear distances in the gas molecules Se_2, $HgCl$, Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 and Cu_2J_2 by electron diffraction.* Physic. Rev. **55** (1939) 238.

Aus dem Beugungsbild folgen zwei Hauptabstände der Atome l und $2\,l$, wobei l für $Cu_2Cl_2 = 2{,}13$ Å, für $Cu_2Br_2 = 2{,}25$ Å und für $Cu_2J_2 = 2{,}40$ Å ist. Doch kann eine befriedigende Strukturdeutung für die Molekeln nicht gefunden werden. Jedenfalls genügt ein lineares Modell nicht in allen Einzelheiten.

[1]) G. J. Finch, S. Fordham, Proc. physic. Soc. **48** (1936) 85. SB IV, 91.

CuCl; CsJ; NaF.

L. H. Germer, *Electron diffraction studies of thin films I. Structure of very thin films.* Physic. Rev. **56** (1939) 58—71.

Mittels der Technik, wie sie bei dem Referat über *Au, Pd* . . . usw. S. 52 beschrieben ist, werden auch drei anorganische Verbindungen vom *B* 1-, *B* 2- und *B* 3-Typ in dünnen und dünnsten Schichten untersucht.

Bei *CsJ* ergeben zwei Filme, einer von 30 Å Dicke, der andere von nur 3,8 Å, Ringe, die schärfer sind als die von Gold. Aufnahmen unter 45° erweisen eine geringe Orientierung der Kristallite. Die Linienbreite aber ist über die ganzen Ringe die gleiche. Aus ihr wird eine Größe der Kristallite von 200 Å, bzw. 150 Å errechnet. Auch hier müssen also, wie bei den Metallen, die Molekeln einen Bewegungszustand längs der Unterlage haben und dann zu Kristallen zusammenschießen, die größere Dimensionen haben, als die errechnete mittlere Schichtdicke beträgt. Eine Beziehung zwischen Kristallgröße und Orientierung kann nicht festgestellt werden. — Bezüglich der Lage der Ringe wird keine Anomalie bemerkt, wohl aber bezüglich der Intensitäten. Dies für *CuCl*, bei welchem bei einem Film von 180 Å mittlerer Dicke die Linie (222) um etwa 2 Zehnerpotenzen stärker auftritt, als sie es der Berechnung nach dürfte. Die Kristalle von *CuCl* sind unorientiert. — Dagegen zeigt sich bei *NaF* eine starke Orientierung, und zwar liegt die (100)-Fläche parallel zur Unterlage; dies bei einem Film von 25 Å mittlerer Dicke und einer wahrscheinlichen Kristallgröße von 150 Å.

Quecksilber(I)-chlorid, *HgCl*, (gasförmig).

L. R. Maxwell, V. M. Mosley, *Internuclear distances in the gas molecules Se_2, $HgCl$, Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 and Cu_2J_2 by electron diffraction.* Physic. Rev. **55** (1939) 238.

Bei 450° ergibt sich ein Interferenzbild, das von einem zweiatomigen Molekül herrührend gedeutet werden kann. Der Abstand errechnet sich zu 2,41 ± 0,04 Å. Chemische Analyse des Niederschlags bringt den Beweis, daß die Substanz zu 95% unzersetzt ist.

Lithiumhydroxyd-Monohydrat, $LiOH \cdot H_2O$.

R. Pepinsky, *Crystal structure of lithium hydroxyde monohydrate.* Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 119—131. Physic. Rev. **55** (1939) 1115.

Substanz: Käufliches Präparat von Merck und Comp., New-York, das trotz mangelhafter Flächen nicht umkristallisiert zu werden brauchte.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkaufnahmen um alle drei Achsen, Schwenkwinkel 15° mit 5° Überlagerung. CuK_α-Strahlung. Indizierung nach der Bernalschen graphischen Methode. Die Intensitäten werden geschätzt, wobei bei Bildung des Strukturfaktors Absorption, Temperatureinfluß und Extinktion vernachlässigt werden.

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 7{,}37$ Å; $b = 8{,}26$ Å; $c = 3{,}19$ Å; $\beta = 110° 18'$; $a : b : c = 0{,}892 : 1 : 0{,}386$. $\sigma_{exp} = 1{,}51$, womit sich $Z = 4$ ergibt.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Auslöschungen von $(h\,k\,l)$ für $h + k =$ ungerade führen auf $C^3_{2h} - C\,2/m$, $C^3_s - C\,m$ und $C^3_2 - C\,2$, von denen die

beiden letzteren Untergruppen der ersteren sind. Diese wird deshalb zugrunde gelegt, und da es gelingt, eine befriedigende Atomlagerung zu bestimmen, ist sie als die richtige anzusehen.

Punktlagen und Parameter, sowie *Bauprinzipien* siehe bei *B* 36-Typ.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt mit der Voraussetzung, daß eine tetraedrische Sauerstoffumgebung des Lithiumatoms von vornherein zu erwarten ist. Das bedingt die vierzählige Lage des Lithiumatoms in den Spiegelebenen oder Drehachsen. Raumbedarfsüberlegungen schließen eine alleinige Lage der 8 Sauerstoffatome in den Spiegelebenen oder Drehachsen aus, es müssen 4 auf den Spiegelebenen und 4 auf den Drehachsen liegen. Grobe Intensitätsvergleiche der (0 k 0)-Reflexe bestimmen zunächst den y-Parameter des auf der Drehachse befindlichen O_{H_2O}-Atoms, gleiche Behandlung der (h 0 0)- und (h k 0)-Reflexe gibt den angenäherten x-Parameter des O_{OH}-Atoms, die der (0 0 l)- und (0 k l)-Reflexe seinen z-Parameter. Für das Lithiumatom ist nur auf den anderen noch vorhandenen Drehachsen Platz. Die genauere Bestimmung der Parameter und die Rechtfertigung der vorangegangenen Überlegungen erfolgt durch drei Fourier-Projektionen auf (100), (010) und (001). Ein Vergleich der errechneten mit den beobachteten F-Werten bestätigt die Richtigkeit der angegebenen Struktur. — Die Zugehörigkeit der 12 Wasserstoffatome, von denen 8 in der allgemeinen Lage (j) und vier in den Spiegelebenen (i) liegen müssen, wird besonders, vor allem mit Rücksicht auf den Abstand, diskutiert und die Art der Sauerstoffatome in der gekennzeichneten Weise bestimmt: die auf den Drehachsen befindlichen sind Wasser-Sauerstoffatome, die in den Spiegelebenen Hydroxyl-Sauerstoffe.

Kaliumhydroxyd, *KOH*.

W. Teichert und W. Klemm, *Das Gitter der Hochtemperaturform von Kaliumhydroxyd*. Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) 138–144.

Bei 248° erleidet die, als α-Form bezeichnete, Niedertemperaturphase des *KOH* eine Umwandlung in die β-Form. Von dieser wird durch Pulveraufnahmen nachgewiesen, daß sie die *B* 1-(*NaCl*-)Struktur hat, mit: $a = 5{,}78$ Å (bei 300°). — Besondere Vorsichtsmaßregeln müssen angewandt werden, um die Carbonatbildung hintanzuhalten. Die trotzdem auf dem Diagramm auftretenden Carbonatlinien können erkannt und abgezogen werden. — Durch diese Strukturbestimmung wird die Angabe von West[1]), daß die Hochtemperatur-(β-)Form des *KOH* die Kochsalzstruktur (mit: $a = 5{,}00$ Å bei 300°) habe, gestützt. — Der Radius des OH^--Ions folgt mit 1,56 Å.

Blei(II)-oxyd, *PbO* und Bleioxydhydrat, $5\,PbO \cdot 2H_2O$.

G. L. Clark and W. P. Tyler, *Studies on lead oxides* II[2]). *Hydrous, normal and active lead monoxide*. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 58—65.

Im Verlauf einer Untersuchung über die katalytische Wirksamkeit von Bleioxyd wird zunächst eine Verbindung hergestellt, der auf Grund der

[1]) C. D. West, J. physic. Chem. **39** (1935) 493.

[2]) Teil I: G. L. Clark, N. C. Schieltz, T. T. Quirke, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2305.

Analyse die Formel beigelegt wird: $5\ PbO \cdot 2\ H_2O$ oder $2\ Pb(OH)_2 \cdot 3\ PbO$. Dies geschieht durch Einwirkung von Bleiacetat auf Ammonium- oder Natriumhydroxyd, oder Auflösung von gelbem Bleioxyd in 8_n-Natriumhydroxyd, Kochen und Kühlen. Aus den mit CuK_α-Strahlung gemachten Pulveraufnahmen wird für dieses Produkt auf (wahrscheinlich) monokline Struktur geschlossen, mit den Zellausmaßen: $a = 5{,}93$ Å; $b = 4{,}65$ Å; $c = 6{,}36$ Å; $\beta = 105°\ 37'$ Jedenfalls können damit alle Reflexe, für die h oder $l = 0$ ist, indiziert werden. Aus der Dichte $\sigma = 7{,}73$ folgt in roher Annäherung $Z = 1$.

Ferner wird aus diesem Hydrat, sowie normalem und basischem Bleicarbonat durch Zersetzung, gewöhnlich im Vakuum, zwischen 100° und 500° Bleioxyd hergestellt. Normales rotes tetragonales Bleioxyd ergibt sich bei Temperaturen zwischen 350° und 500°, bei 700° erscheint die helle, rhombische Modifikation. Diese ergeben scharflinige Pulverdiagramme. Bei tieferen Temperaturen, und zwar bei 100—200° für das Hydrat, 240—300° für die Carbonate, werden Pulveraufnahmen mit verbreiterten und intensitätsschwächeren Linien erhalten, die auf eine Gitterstörung schließen lassen. Gerade diese letzteren Produkte sind es, denen eine stark erhöhte katalytische Wirksamkeit, gemessen an der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung, zukommt. Die Aktivität der Produkte nimmt ab durch „Anlassen", während gleichzeitig die Debye-Linien an Schärfe zunehmen.

System FeO — TiO_2.

J. Grieve and J. White, *The system FeO — TiO_2.* J. Roy. Techn. Coll. Glasgow **4** (1939) 441—448.

Das System FeO — TiO_2 wird thermisch und röntgenographisch (mit Pulveraufnahmen) untersucht, und festgestellt, daß sich zwei Verbindungen bilden: $2\ FeO \cdot TiO_2$, Pseudobrookit, und $FeO \cdot TiO_2$, Ilmenit. Zwischen den Ausgangssubstanzen und diesen beiden intermediären Verbindungen liegen drei eutektische Punkte. — TiO_2 kristallisiert aus der Schmelze als Rutil.

Palladiumoxyd, PdO.

S. Fordham and R. G. Khalsa, *Single-crystal palladium films and their interaction with gases.* J. chem. Soc. London **1939**, 406—412.

Palladiumband, hinreichend mit Salpetersäure abgeätzt (s. d. Ref. Palladium, S. 47), wird 15 Min. in Sauerstoffatmosphäre oder Luft auf 600° erhitzt, der Metallüberschuß mit Königswasser herausgelöst. Bei Durchstrahlung mit Elektronenstrahlen werden polykristalline Aufnahmen gewonnen. Aus diesen wird auf ein tetragonales Gitter mit: $a = 3{,}05$ Å; $c = 5{,}28$ Å geschlossen. Diese Werte sind nahe denjenigen, die Levi und Fontana[1]) ($a = 3{,}00$ Å; $c = 5{,}20$ Å) und Zachariasen[2]) ($a = 3{,}02_9$ Å; $c = 5{,}31_4$ Å) mit Röntgenstrahlen gefunden hatten. Doch stimmt das Elektronenbild im ganzen nicht gut mit dem Röntgenbild überein, weil eine Anzahl Linien mehr aufgefunden werden und die Intensitäten andere sind.

[1]) R. G. Levi, C. Fontana, Gazz. chim. Ital. **56** (1926) 388. SB I, 124. s. a. *B* 11-Typ, SB I, 94.

[2]) W. Zachariasen, Z. physik. Chem. **128** (1927) 412. SB I, 771.

Ferner wird abgeätztes Palladiumband bei 500° teilweise oxydiert und dann im Vakuum bei der gleichen Temperatur angelassen. Das ergibt eine beträchtliche Orientierung des Oxyds, wobei sowohl die (001)-Flächen beider Körper, als auch ihre (100)- und (110)-Ebenen parallel liegen. Ein Palladiumeinkristall, im Vakuum auf 600° erhitzt und dann oxydiert, zeigt vollkommene Orientierung des Oxydes.

Eisen(II)-Sulfid, *FeS*.

H. Haraldsen, *Die Umwandlungen des Eisen(II)-Sulfids*. Z. Elektrochem. **45** (1939) 370—372.

Auf der Suszeptibilitäts-Temperaturkurve des Eisen(II)-Sulfids machen sich zwei Umwandlungspunkte bemerkbar, α bei 135° und β bei 325°. Auf Grund dessen wird die Verbindung röntgenographisch im Temperaturintervall 20—395° untersucht.

Röntgenmethoden: Die in Quarzkapillaren eingeschmolzenen Proben werden in einer Seemannschen Hochtemperaturkamera mit *Co*-Strahlung aufgenommen.

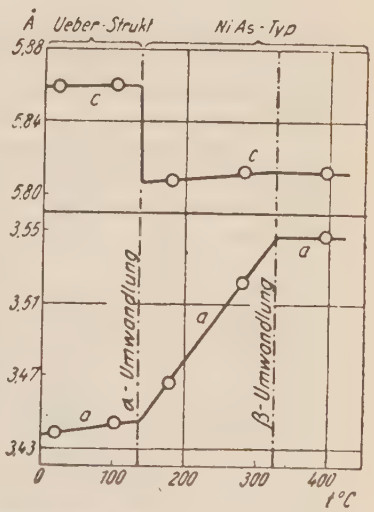


Fig. 34. Eisen(II)-Sulfid, *FeS*.

Ergebnisse: Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle an:

t° C	*a* in Å	*c* in Å	*c* : *a*	Volumen in Å³	Struktur
20°	5,957	11,71	1,966	360,0	ber. f. Überstruktur
	3,439	5,859	1,704	60,2	ber. f. Grundstruktur (*B* 8-Typ)
102°	5,967	11,71	1,963	361,3	ber. f. Überstruktur
	3,444	5,860	1,701	60,22	ber. f. Grundstruktur (*B* 8-Typ)
180°	3,466	5,808	1,675	60,45	*B* 8 — Struktur (*NiAs*-Typ)
280°	3,522	5,813	1,651	62,43	
395°	3,538	5,812	1,643	63,02	

Die von Hägg und Sucksdorff[1]) festgestellte Überstruktur bei Zimmertemperatur wird bestätigt, sie ist bei 102° noch zu erkennen, verschwindet aber zwischen 120° und 180°. Der Vorgang ist reversibel, denn bei Abkühlung auf Zimmertemperatur finden sich die Überstrukturlinien wieder. — Die vor-

[1]) G. Hägg und J. Sucksdorff, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 444. SB III, 256.

stehende Abbildung läßt die Sprunghaftigkeit der Änderung an der plötzlichen Verkleinerung der c-Achsenlänge bei der α-Umwandlung (erster Art) und die kontinuierliche Umwandlung (zweiter Art) an der β-Stelle erkennen. — Theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang der Gitterveränderungen mit dem Gang der magnetischen Eigenschaften schließen sich an.

Zinkblende, *ZnS.*

1. P. A. Thiessen und K. Molière, *Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen. I. Teil. Messungen des inneren Potentials an den polaren Tetraederflächen der Zinkblende.* Ann. Physik (5) **34** (1939) 449—460.

Von drei Zinkblendekristallen, die alle aus Binnenthal, Kanton Wallis (Schweiz), stammen, werden die Tetraederflächen mit Elektronenstrahlen bestrahlt und aufgenommen. Wellenlängen 0,0565 Å (43 kV) bis 0,050 Å (54 kV). Objekt der unmittelbaren Messung ist der Abstand des einzelnen Reflexes n-ter Ordnung von der — scharf markierten — Nullinie, was mit Hilfe eines Zeißschen Registrierphotometers vorgenommen wird. Daraus läßt sich der Glanzwinkel ϑ, oder sin ϑ, errechnen, was genauestens und ohne geometrische Vereinfachungen geschieht. Der sin ϑ folgt bekanntlich bei Elektronenstrahlen nicht genau der Braggschen Gleichung, sondern ist wegen der Brechung zu korrigieren. In den Brechungsindex geht das innere Potential V_0 ein. Dieses ist das eigentliche Ziel der Bestimmung.

Nach dem Friedelschen Satz müßte diese Größe nämlich für die positiven und negativen Tetraederflächen im Rahmen der reinen Interferenztheorie gleich groß ausfallen. Das Ergebnis von etwa 40 Einzelaufnahmen, die gemittelt werden, ist aber, daß das innere Potential für die positive (111)-Fläche in der dritten bis zehnten Ordnung stets einen höheren Wert hat, als für die negative $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$-Fläche. Diese Abweichungen liegen außerhalb der Fehlergrenze, und es wird vermutet, daß sich hierin der Einfluß der Absorption offenbart. Doch wird auch anderen Ursachen — submikroskopische Rauhigkeit, verschiedene adsorbierte Fremdstoffschichten, Unterschiede in der Gitterkonstanten — diskussionsmäßig Raum gegeben[1]).

(Zn, Fe) S.

2. K. F. Chudoba und M.-Th. Mackowsky, *Über die Isomorphie von Eisen und Zink in der Zinkblende.* Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (1) **1939**, 12—21.

Substanz: Eisenhaltige Zinkblenden folgender Herkunft: (1) Santander, Spanien; (2) Alston, Cumberland; (3) St. Christoff, Breitenbrunn, Sachsen; (4) St. Agnes, Cornwall.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Cu*-Strahlung, Substanz in Markröhrchen von 0,4 mm Weite.

[1]) Auf die vorstehend referierte Arbeit folgt unmittelbar ein Teil II, von K. Molière, *Versuch eines formalen Absorptionsansatzes im Rahmen der Betheschen Theorie.*

Ergebnisse: Es zeigt sich, daß die kubische Gitterkonstante linear mit dem Eisengehalt ansteigt:

	Gew% Eisen	a in Å
(1)	0,16	5,412 ± 0,006
(2)	10,31	5,4213 ± 0,006
(3)	18,25	5,431 ± 0,006
(4)	26,20	5,439 ± 0,006

Für diesen Anstieg läßt sich aus den Ionenradien kein ursächlicher Anhalt herleiten, die beidemal nach Goldschmidt 0,63 Å betragen sollen[1]). Auch die Atomradien sind nicht sehr verschieden ($r_{Zn} = 1{,}26$ Å; $r_{Fe} = 1{,}33$ Å)[1]). Es wird versucht, den Gang der Gitterkonstanten mit Hilfe von theoretischen Betrachtungen zu deuten, die sich auf die hexagonalen Strukturen und die veränderte Koordinationszahl stützen.

Mischkristalle *ZnS — MnS*.

F. A. Kröger, *Formation of solid solutions in the system zinc sulfide-manganese-sulfide*. Z. Kristallogr. [A] **100** (1939) 543—545.

Zinksulfid und Mangansulfid werden bei Gegenwart eines Mineralisators (*KCl*) unter nicht oxydierender Atmosphäre zwischen 800° und 1000° zusammengeschmolzen und nach der Methode von Straumanis und Jevinš in Pulverform aufgenommen, sowie quantitativ analysiert, nachdem der Mineralisator herausgelöst ist. Bei Erhitzung auf 1180°, also oberhalb des *ZnS*-Umwandlungspunktes Wurtzit-Sphalerit[2]), ergibt sich zwischen 0 und 52 Mol.% *MnS* eine lückenlose Mischkristallreihe vom Wurtzittyp, mit linearem Gang der a-Dimension. Die Mischkristalle sind orangerot gefärbt und photolumineszieren. Bei höheren Gehalten erscheinen neben den Linien der Mischphase von 52 Mol% auch die der grünen *MnS*-Modifikation (kubisch, *NaCl*, $a = 5{,}208$ Å). Die Löslichkeit von *ZnS* in *MnS* kann nur gering sein. Die Löslichkeit von *MnS* in *ZnS* nimmt mit fallender Temperatur ab. Bei niedrigem *MnS*-Gehalt kann auch die Sphalerit-Struktur der Mischung erhalten werden, je nach der Erhitzungstemperatur.

Vanadinsulfide, *VS*, V_2S_3, VS_4.

1. W. Biltz und A. Köcher, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 88. Über das System Vanadium-Schwefel*. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 324—337.

Substanz: Die Verbindungen werden aus reinem Vanadiummetall (99,6 bis 99,7%) im Schwefelwasserstoffstrom bei über 750° hergestellt.

[1]) Die Strukturtabellen (II, 611ff.) geben an: $r_{Zn} = 0{,}83$ Å, $r_{Fe} = 0{,}83$ Å (nach Goldschmidt) für die Ionenradien. Für die Atomradien in Tetraeder-, also Vierer-Bindung: $r_{Zn} = 1{,}31$ Å und $r_{Fe} \sim 1{,}21$ Å (letzterer Wert extrapoliert).

[2]) s. SB I, 127.

Röntgenmethoden: Die röntgenographische Verfolgung erfolgt durch Pulveraufnahmen mit nickelgefilterter *Cu*-Strahlung und Abschirmung des Films mit *Al*-Folie.

Ergebnisse: Es werden drei typische Pulverdiagramme aufgefunden, die den Verbindungen VS_4, $VS_{1,5}$ und VS zuzuschreiben sind (auf Grund der Analysen).

Das Vanadiummonosulfidbild läßt sich indizieren, wenn dafür die *B* 8-(*NiAs*-) Struktur[1]) angenommen wird. Es findet sich: $a = 3{,}3_4$ Å; $c = 5{,}78_5$ Å; $c : a = 1{,}73$; $Z = 2$. Doch ist die Röntgendichte σ_x mit 4,89 erheblich abweichend von der Pyknometerdichte, 4,28. Zur Erklärung werden 12% unbesetzte Lücken im Gitter angenommen.

Ferner wird nachgewiesen, daß das Mineral Patronit auf Grund der Analyse mit dem Vanadintetrasulfid identisch ist.

Für die Existenz eines Vanadinpentasulfids, V_2S_5, die in der Literatur behauptet worden ist, fanden sich keine Anzeichen.

2. E. Hoschek und W. Klemm, *Vanadinselenide*. Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 49—62.

Im Anschluß an die Selenverbindungen (s. d. folgende Referat) werden auch die Sulfide des Vanadiums mit geringerem Schwefelgehalt untersucht.

Substanz: Die Herstellung erfolgt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf V_2O_3 bei 850°.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Cr*-Strahlung.

Ergebnisse: In Übereinstimmung mit Biltz und Köcher[2]) werden in dem Gebiet niederen Schwefelgehalts zwei Phasen gefunden: Die α-Phase *VS*, mit *B* 8-(*NiAs*-)Typ. Die Gitterdimensionen sind: $a = 3{,}360$ Å; $c = 5{,}81_3$ Å; $c : a = 1{,}73_0$. Die Abweichungen gegen die Biltz-Köcherschen Werte sind nur gering. Die Dichten betragen: $\sigma_x = 4{,}82$; $\sigma_{pyk} = 4{,}51$ (exptrapoliert). Auch hier werden zur Erklärung des Unterschiedes Leerstellen (7%) im Gitter angenommen.

Die β-Phase (V_2S_3) ist weniger symmetrisch.

Vanadiumselenide, *VSe* und VSe_2.

H. Hoschek und W. Klemm, *Vanadinselenide*, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 49—62.

Substanz: Zur Herstellung der Selenide wird Vanadinsesquioxyd, V_2O_3, im Quarzrohr im Wasserstoffstrom mit Selendampf überstrichen. Der Prozeß wird zwei oder dreimal wiederholt. Jedes Präparat wird quantitativ analysiert.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Cr*-Strahlung.

Ergebnisse: Es werden drei Phasen festgestellt. Die α-Phase, nachweisbar bei den Präparaten $VSe_{1,04}$ bis $VSe_{1,13}$, läßt sich hexagonal mit: $a = 3{,}58_0$ Å; $c = 5{,}97_7$ Å; $c : a = 1{,}67_0$ indizieren. Sie gehört zum *NiAs*-(*B* 8-)Typ[1]). Von der Zusammensetzung $VSe_{1,25}$ bis $VSe_{1,60}$ zeigt sich ein linienreiches Diagramm, das sich nicht hexagonal indizieren läßt und einem der α-Phase ähnlichem, weniger symmetrischem Gitter, der β-Phase, zugehörig ist. Von $VSe_{1,67}$ ab

[1]) s. SB I, 84. [2]) s. d. vorstehende Referat.

bis zu dem selenreichsten Präparat $VSe_{1,97}$, dem Gebiet der γ-Phase, ist hexagonale Indizierung möglich: $a = 3{,}34_8$ Å; $c = 6{,}12_2$ Å; $c : a = 1{,}82_8$. Das Gitter wird als dem CdJ_2-(*C* 6-)Typ[1]) nahestehend bezeichnet.

Der Übergangsmechanismus vom ersten zum dritten Typ wird erörtert, ebenso die raumchemischen Verhältnisse. Das magnetische Verhalten wird untersucht.

Thalliumselenid, *TlSe*.

J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel and D. Polder, *The crystal structure of TlSe, thallous, thallic, or thallosic selenide*. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 396—405.

Substanz: Die Proben werden in verschlossenen Röhren unter vermindertem Wasserstoffdruck aus den Elementen zusammengeschmolzen und langsam abgekühlt.

Röntgenmethoden: Schwenk- und Drehdiagramme mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Tetragonale Zelle mit $a = 8{,}02 \pm 0{,}01$ Å; $c = 7{,}00 \pm 0{,}02$ Å; $c : a = 0{,}873 \pm 0{,}004$. — Aus $\sigma_{exp} = 8{,}175$ wird Z zu 8 errechnet ($\sigma_x = 8{,}31$):

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(h\,k\,l)$ für $h + k + l$ = ungerade, $(h\,0\,l)$ für h und l = ungerade. Diese Auslöschungen, zusammen mit der aus den Schwenkdiagrammen erschlossenen Laue-Symmetrie D_{4h} führen auf die Raumgruppen: $D_{4h}^{18} - I\,4/m\,c\,m$; $C_{4h}^{10} - I\,4\,c\,m$; $D_{2d}^{10} - I\,\bar{4}\,c\,2$.

Punktlagen und Parameter: Die Punktlagen, die für $D_{4h}^{18} - I\,4/m\,c\,m$ angegeben sind, aber auch in den anderen Raumgruppen zu ermöglichen sind, s. bei *B* 37-Typ.

Bauprinzipien und Abstände: s. bei *B* 37-Typ.

Herleitung: Die Atomlagen werden durch Raumbedarfs- und Reflexionsintensitäts-Diskussion gewonnen, der einzige Parameter wird durch Verfolg der Intensitäten der Reflexe mit geradem und ungeradem l errechnet. Der Vergleich der beobachteten (geschätzten) Intensitäten mit den errechneten wird für die 0., 1. und 2. Schichtlinie mit guter Übereinstimmung durchgeführt.

Aus den gefundenen Abständen $Tl - Se$ = 2,68 Å, bzw. $Tl - Se$ = 3,42 Å läßt sich im Vergleich mit den Atom- bzw. Ionen-Radiensummen angeben, daß das vierfach koordinierte *Tl*-Atom in atomarer Bindung, das achtfach koordinierte in Ionenbindung vorliegt.

Eine vorläufige Durchprüfung des Systems $Tl - Se$ zeigt, daß nur die Phasen Tl_2Se und $TlSe$ vorkommen, nicht aber Tl_2Se_3[2]).

Europiumsulfid, -selenid, -tellurid, *EuS*, *EuSe*, *EuTe*.

W. Klemm und H. Senff, *Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VIII. Chalkogenide des zweiwertigen Europiums*. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 259—263.

Substanz: Die Verbindungen werden aus dem Chlorid im Quarzrohr unter Hinzufügung elementaren Schwefels, bzw. Selens und Tellurs hergestellt. Er-

[1]) s. SB I, 161.

[2]) Tl_2S s. J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 367. Dieser SB S. 92.

hitzt wird mehrere Stunden im Wasserstoffstrom bis zu 600°, dann zur Entfernung der überschüssigen Elemente mehrere Stunden auf 820°.

Röntgenmethoden und Ergebnisse: Pulveraufnahmen zeigen bei allen drei Verbindungen Kochsalzstruktur auf, mit folgenden Gitterkonstanten:

EuS 5,956 ± 0,001 Å
EuSe 6,173 ± 0,001 Å
EuTe 6,572 ± 0,001 Å.

Aus dem Vergleich mit den entsprechenden Strontiumverbindungen wird geschlossen, daß der Ionenradius des Eu^{++}-Ions etwa 0,03 Å kleiner ist als der des Sr^{++}-Ions (das wäre also 1,24 Å nach Goldschmidt, 1,10 Å nach Pauling)[2]).

Alkalihydrogensulfide, *NaSH, KSH, RbSH, CsSH*; Alkalihydrogenselenide, *NaSeH, KSeH, RbSeH, CsSeH*.

W. Teichert und W. Klemm, *Zur Kenntnis der Hydrosulfide und Hydroselenide der Alkalimetalle*. Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) 86—98.

Substanz: Die Alkalihydrogensulfide werden durch Sättigen einer absoluten alkoholischen Lösung von Alkaliäthylat mit H_2S und Fällen mit wasserfreiem Äther oder Benzol gewonnen. — Zur Gewinnung der Hydrogenselenide wird eine besondere Glasapparatur benutzt, die es gestattet, Feuchtigkeit und Sauerstoff fernzuhalten. In dieser wird Selenwasserstoff in die Alkoholate eingeleitet, und aus der anfänglichen Lösung der Alkohol abgepumpt, zuletzt im Vakuum, worauf die Hydrogenselenide auskristallisieren. Die Analysen befriedigen die zahlenmäßige Erwartung.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung, unter Verwendung von *NaCl* als Eichsubstanz. Zimmertemperatur-(20°-) und Hochtemperatur-(150—200°-)Aufnahmen.

Ergebnisse: *CsSH* und *CsSeH* besitzen *CsCl*-(*B* 2-)Struktur mit: $a_{CsSH} = 4{,}30_2$ Å, bzw. $a_{CsSeH} = 4{,}437$ Å. Die anderen Verbindungen weisen bei Zimmertemperatur eine rhomboedrische, bei Hochtemperatur eine *NaCl*-(*B* 1-)Struktur auf. Die erstere ist nur eine Verzerrung der letzteren.

In der Tabelle sind die Gitterkonstanten der hexagonalen, der einfach-primitiven und der vierfachprimitiven rhomboedrischen Zellen angegeben; dahinter die der kubischen Zelle bei Hochtemperatur und ihre auf Zimmertemperatur reduzierten Werte. Letzteres zum Vergleich mit der Gitterkonstanten der vierfach-primitiven rhomboedrischen Zelle.

Die Temperaturreduktion in der letzten Spalte erfolgt für die Hydrogensulfide mit dem bekannten Temperaturkoeffizienten der Alkalibromide, die der Hydrogenselenide mit einem, der zwischen denen der Bromide und Jodide liegt. Dies wird dadurch gerechtfertigt, daß der Radius des, offenbar rotierenden HS^-- Anions für die ersteren mit 1,97—2,03 Å als dem des Br^--Ions (1,98 Å) sehr nahe gefunden wird, ebenso der des HSe^--Anions mit 2,08—2,15 Å die genannte Mittelwertsbenutzung nahelegt ($Br^- = 1{,}96$ Å; $J^- = 2{,}20$ Å).

[2]) s. Internationale Tabellen Bd. II, S. 611.

[1])	Hexagonale Zelle			Einfach primitiv rhomboedrisch		Vierfach primitiv rhomboedrisch		Kubisch	
								hochtemper.	20°
	a	c	$c:a$	a	α	a	α	a	a
NaSH	$4{,}46_0$	9,15	$2{,}05_2$	$3{,}99_2$	67° 56′	$5{,}98_6$	96° 21′	6,07	6,02
KSH	$4{,}95_0$	9,91	$2{,}00_2$	$4{,}36_8$	69° 02′	$6{,}61_0$	97° 09′	6,67	6,62
RbSH	$5{,}17_1$	10,33	$1{,}99_8$	$4{,}55_7$	69° 08′	$6{,}89_2$	97° 13′	6,97	6,92
NaSeH	$4{,}65_3$	9,52	$2{,}04_8$	$4{,}15_8$	68° 04′	$6{,}24_1$	96° 27′	6,30	6,26
KSeH	$5{,}13_6$	10,22	$1{,}99_0$	$4{,}51_1$	69° 18′	$6{,}83_7$	97° 21′	6,92	6,87
RbSeH	$5{,}37_5$	10,44	$1{,}94_2$	$4{,}66_3$	70° 24′	$7{,}11_6$	98° 07′	7,21	7,16

Die Unterschiede der rhomboedrischen und der kubischen Gitterkonstanten sind gering. Die Abweichung des Rhomboederwinkels von 90° steigt von den Natrium- zu den Rubidiumverbindungen und von den Hydrogensulfiden zu den Hydrogenseleniden. Beides entspricht nicht den theoretischen Erwartungen, die von der Kationengröße und der Größe des Dipolmomentes der Anionen ausgehen.

Ytterbiumtellurid, *YbTe*; Ytterbiumselenid, *YbSe*.

H. Senff und W. Klemm, *Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. IX. Ytterbochalkogenide.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 92—96.

Sowohl *YbTe* wie *YbSe* haben *B* 1-(Kochsalz-)Struktur. Die Gitterkonstanten sind für *YbTe*: $a = 6{,}340 \pm 0{,}002$ Å; für *YbSe*: $a = 5{,}867 \pm 0{,}002$ Å.

Aus dem Vergleich mit den entsprechenden Calciumverbindungen geht hervor, daß der Ionenradius des Yb^{++} praktisch eben so groß ist wie der des Ca^{++}, nämlich 1,06 bzw. 1,02 Å.

Titannitrid, *TiN*.

A. Brager, *An X-ray examination of titanium nitride I. Single crystal investigation.* Acta physicochimica URSS. **10** (1939) 593—600.

Substanz: Einkristalle von *TiN* werden auf einer Kupferplatte aus der Gasphase, bestehend aus NH_3 und $TiCl_4$, bei 800° abgeschieden. Es bilden sich golden und metallisch glänzende Oktaeder.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen mit *W*-Strahlung in den Richtungen [100] und [010], die miteinander identisch sind. Drehkristallaufnahmen um [001] und [011], mit *Cu*-Strahlung.

Zelle: Die Laue-Aufnahmen zeigen die Symmetrie $O_h - m\,3\,m$. Die Zelle ist kubisch-flächenzentriert mit $a = 4{,}22$ Å, welcher Wert vorzüglich mit dem

[1]) Die Größen für die Hydrosulfide bestätigen die Messungen von C. D. West, Z. Kristallogr. (A) 88 (1934) 94. SB III, 258ff. Auch die Struktur von *CsSH* wird bestätigt. s. SB III, 7 und 231.

von Hofmann und Schrader[1]) übereinstimmt (4,225 Å). Die Dichte wird pyknometrisch zu 4,73 gefunden, was jedoch wesentlich zu klein sein muß (porige Struktur). Denn mit $Z = 4$ findet sich $\sigma_x = 5{,}43$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Es treten nur ungemischte Indizes auf. Als Raumgruppe kommen $O^3 - F\,4\,3$, $O_h^5 - F\,m\,3\,m$ und $T_d^2 - F\,\bar{4}\,3\,m$ in Frage. Steinsalzstruktur.

C. Verbindungen AB_2.

Dihalogenide.

W. Döll und W. Klemm, *Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VI. Über die Struktur einiger Dihalogenide*. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 239—258.

Die Struktur einiger Dihalogenide, die z. T. noch nicht bestimmt war, wird ermittelt, indem Pulveraufnahmen mit *Co*- und *Cu*-Strahlung hergestellt und mit denen schon erforschter und typisierter Strukturen verglichen werden. Sind Ähnlichkeiten vorhanden, so lassen sich die jeweiligen Gitterkonstanten und daraus das Elementarkörpervolumen errechnen, woraus sich mit bekanntem Zellinhalt die Röntgendichte σ_x bzw. das Molekularvolumen ergibt. Stimmen diese Zahlen mit der pyknometrisch gemessenen Dichte und dem daraus gewonnenen Molekularvolumen überein, so kann mit großer Sicherheit die Struktur als mit jenem Typ identisch gelten. Auf diese Weise werden ermittelt:

YbJ_2(C_6-Typ); $CaBr_2$(*C* 35-Typ): $EuCl_2$; $SmCl_2$; $PbCl_2$; $BaCl_2$; $PbBr_2$; $BaBr_2$; BaJ_2 (alle *C* 23-Typ). (Die Gitterkonstanten usw. s. bei den Nachträgen zu den Substanztabellen.)

Für Europiumdifluorid, EuF_2, wird in Übereinstimmung mit Beck und Nowacki[2]) die Fluoritstruktur gefunden, jedoch mit etwas anderen Gitterkonstanten: $a = 5{,}79_6$ Å (B. u. N. $5{,}82_3$ Å).

Von einer Reihe von Dihalogeniden sind zwar die Pulveraufnahmen hergestellt und in Strichzeichnung mitgeteilt, doch ließen sich ihre Strukturen durch diese Vergleichung nicht aufklären. Dies sind:

$SrBr_2$; $SmBr_2$; $EuBr_2$, die einander ähnliche, auf gleichen Bau hinweisende Pulveraufnahmen ergeben; SmJ_2 und EuJ_2, die mit dem Diagramm der SrJ_2 Ähnlichkeiten, aber auch deutliche Verschiedenheiten aufzeigen.

Das Diagramm des $YbCl_2$ läßt sich rhombisch mit $a = 6{,}53$ Å; $b = 6{,}68$ Å; $c = 6{,}91$ Å restlos indizieren. Es wird vermutet, daß seine Struktur der des CaF_2 nahe steht, was auch durch nahezu gleiche Größe der drei Achsenlängen nahegelegt wird. Mit der Annahme von 4 Molekeln im Elementarkörper — wie bei CaF_2 — errechnet sich ein Molvolumen von 45,7 cm³, das dem pyknometrisch bestimmten von 48 cm³ nahekommt. Die Strukturbestimmung durch Intensitätsverfolgung wird nicht versucht.

---

[1]) W. Hofmann, A. Schrader, Arch. Eisenhüttenwesen **10** (1936) 65. SB IV, 100.

[2]) G. Beck u. W. Nowacki, Naturw. **26** (1938) 495. SB VI, 57.

Calciumfluorid, CaF_2.

L. H. Germer, *Electron diffraction studies of thin films I. Structure of very thin films.* Physic. Rev. **56** (1939) 58—71.

Mit Hilfe der bei dem Referat über *Au, Pd* . . . usw. beschriebenen Technik werden auch von CaF_2 dünne Filme hergestellt und mit Elektronendurchstrahlung untersucht. Aus der Linienverbreiterung wird eine Kristallgröße von 150 Å bei einem Film von 553 Å mittlerer Dicke errechnet, eine solche von 100 Å bei einem Film von 100 Å Dicke. Die Kristalle sind nicht orientiert. Eine Anomalie wird bei der dickeren Schicht bezüglich der Intensitäten bemerkt: Die Linien (200) und (222) sind zehnmal, bzw. hundertmal stärker, als sie nach der Berechnung sein dürften. Auf einigen Aufnahmen sind die Intensitäten jedoch normaler. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann einstweilen nicht gegeben werden.

Mischkristalle CaF_2 — ThF_4.

E. Zintl und A. Udgård, *Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 150—156.

Mischungen von CaF_2 mit 9,22; 18,6 und 27,3 Mol% ThF_4 werden im Platintiegel unter trockener Kohlensäure bei 1500° zusammengeschmolzen. Pulveraufnahmen zeigen ein flächenzentriertes Gitter an, jedoch treten bei dem letzten Präparat Fremdlinien auf. Die Gitterkonstante wächst von 5,468 Å des CaF_2 bis zu 5,588 Å des gesättigten Mischkristalls (bei etwa 24 Mol% ThF_4). Der Vergleich der berechneten und gefundenen Dichten zeigt, daß auch bei diesem System der Zwischengitterplatztypus vorliegt[1]).

Mischkristalle CaF_2 — YF_3.

E. Zintl und A. Udgård, *Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus.* Z. anorg. angew. Chem. **240** (1939) 150—156.

Es soll entschieden werden, ob, wie dies von Goldschmidt[2]) angegeben wurde, bei einem Mischkristall von CaF_2 — YF_3, dem Yttrofluorit, in dem aufgefundenen CaF_2-(C 1-)Gitter die überzähligen F-Anionen in den größten Lücken ($\frac{1}{2}$ 0 0, 0 $\frac{1}{2}$ 0, 0 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) statistisch verteilt werden (Zwischengitterplatztypus), oder ob durch Eintritt von 2 Y^{3+} an Stelle von 3 Ca^{2+} ein unvollständig besetztes Kationengitter vorhanden ist (Leerstellentypus). Für beide Fälle wird die Dichte berechnet, die für den Leerstellentypus zu 3,49, für den Zwischengitterplatztypus zu 4,07 herauskommt. Gefunden wird pyknometrisch bei 25° mit trockenem Xylol als Pyknometerflüssigkeit $\sigma_{pyk} = 4{,}11$. Der Entscheid fällt also zugunsten des Zwischengitterplatztypus.

Röntgenographisch wird diese Erkenntnis unterstützt durch die relativ größere Intensität der Linien (200) (222) und (420), für welche der errechnete

[1]) s. d. folgende Referat zu CaF_2 — YF_3.

[2]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII (1926) 88. SB I, 186.

Strukturfaktor einen größeren Wert für den Zwischengitterplatztypus aufweist, als für den Leerstellentypus.

Der Mischkristall bestand aus 33,5 Mol% YF_3 und 66,5 Mol% CaF_2, die in verschlossenem Platintiegel im Tammann-Ofen auf 1450° erhitzt worden waren.

Mischkristalle SrF_2 — LaF_3.

E. Zintl und A. Udgård, *Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 150—156.

In derselben Weise, wie beim System CaF_2 — YF_3[1]), wird bei einem Mischkristall von 66,6 Mol% SrF_2 und 33,3 Mol% LaF_3, der im Platintiegel unter CO_2 im Tammanofen erschmolzen war, gezeigt, daß auch hier der Zwischengitterplatztypus auftritt. Die Verfasser bestätigen also die Ergebnisse von Ketelaar und Willems[2]), obwohl sie Einwendungen gegen deren Zahlenergebnisse erheben.

Die Gitterkonstante des Mischkristalls wird zu 5,849 Å bestimmt.

Strontiumbromid, $SrBr_2$.

M. A. Kamermans, *The crystal structure of* $SrBr_2$. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 406—411.

Substanz und makroskopische Eigenschaften: Aus heißem Alkohol — weil sich unter 40,5° Alkoholate bilden — werden durch Verdampfung nadelförmige rhombische Kristalle mittels Keimeinstreuung gewonnen, und mit Paraffin zwecks Haltbarmachung überzogen. Spaltbarkeit in der Nadelrichtung (c-Achse) und schräg dazu.

Röntgenmethoden: Drehdiagramme um die Nadelachse.

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 9{,}20$ Å; $b = 11{,}42$ Å; $c = 4{,}3$ Å; $a : b : c = 0{,}8056 : 1 : 0{,}3765$. $Z = 4$, woraus $\sigma_x = 3{,}65$ gegen $\sigma_{exp} = 3{,}8$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(h\,0\,l)$ für $h + l =$ ungerade, $(0\,k\,l)$ für $k =$ ungerade, woraus D_{2h}^{16} — $P\,b\,n\,m$ als Raumgruppe folgt.

Punktlagen: Alle Atome liegen auf der Spiegelebene senkrecht zur c-Achse in vierzähliger Lage (c):

$x\,y\,\frac{1}{4}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$, mit den Parametern: $xs_r = 0{,}111$; $ys_r = -0{,}189$; $x_{Br\,I} = 0{,}119$; $y_{Br\,I} = 0{,}103$; $x_{Br\,II} = -0{,}258$; $y_{Br\,II} = 0{,}614$.

Bauprinzipien: s. bei C 53-Typ.

Herleitung: Zur Bestimmung der x- und y-Parameter werden ausgesuchte Intensitätsgruppen herangezogen. Der Intensitätsverlauf von $(h\,0\,0)$ und $(h\,0\,1)$ zeigt, daß alle drei x-Parameter nahe bei 1/8 liegen müssen. Für die y-Parameter werden $(0\,k\,0)$ mit $(1\,k\,1)$ und $(1\,k\,0)$ mit $(0\,k\,1)$ (bei geradem k), andererseits $(2\,k\,0)$ mit $(1\,k\,1)$ (bei ungeradem k) verglichen, und die ungefähren Werte aus den Intensitätsdifferenzen gefolgert. Wegen des nahezu gleichen Streuvermögens von Sr^+ und Br^- ist die Zuordnung der drei x- und

[1]) s. das vorstehende Referat CaF_2 — YF_3.

[2]) J. A. A. Ketelaar, P. J. H. Willems, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 29. SB V, 51.

drei y-Koordinaten zu diesen Ionen aus Röntgendaten allein nicht möglich, sondern gelingt nur mit Heranziehung von Koordinations- und Raumbedarfsbetrachtungen. — Die genauere Parameterbestimmung erfolgt durch Probieren unter Verwendung aller gemessenen Intensitäten.

Basische Nickelchloride.

W. Feitknecht, *Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle VII. Über basische Nickelchloride, experimentell bearbeitet von* A. Collet. Helv. chim. Acta **22** (1939) 1428—1444.

Bei Fällung von Nickelchloridlösungen mit Natronlauge bilden sich basische Nickelchloride. Die Niederschläge werden bei verschiedenen Temperaturen (20—200°) unter verschieden konzentrierten Lösungen (0,5 m — 3 m) gealtert, worauf im ganzen fünf verschieden kristallisierende Kristall- oder Festkörperverbindungen (I—V) herauskommen. Über die Alterungsmethodik, sowie die Eigenschaften der Verbindungen s. d. Originalarbeit.

Mit Pulveraufnahmen, die in Strichzeichnung wiedergegeben sind, wird bezüglich der Strukturen folgendes festgestellt:

I. $NiCl_2 \cdot Ni(OH)_2$, kristallisiert im C 19-Typ,

II. $NiCl_2 \cdot 3\,Ni(OH)_2$, kristallisiert im C 6-Typ,

I und II besitzen ein „Einfachschichtengitter".

III. $NiCl_2 \cdot 2\,Ni(OH)_2 \cdot 3$—$4\,H_2O$, hat einen komplizierten Bau, über den sich noch keine Aussagen machen lassen.

IV. $NiCl_2 \cdot 3$—$4\,Ni(OH)_2 \cdot x\,H_2O$, ist wahrscheinlich nach dem Prinzip der „Doppelschichtengitter" gebaut.

V. $NiCl_2 \cdot 6$—$7\,Ni(OH)_2 \cdot x\,H_2O$, ist isomorph mit den grünen basischen Kobalthalogeniden[1]). Es besitzt ein „Doppelschichtengitter", bei dem Hydroxydschichten und Zwischenschichten von ungeordnetem basischem Chlorid auftreten. Das Röntgenogramm läßt sich hexagonal mit $a = 3{,}05$ Å, $c = 24{,}0$ Å indizieren und die Rhomboederbedingung ist erfüllt.

Basische Nickelbromide.

W. Feitknecht, *Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle VIII. Über basische Nickelbromide, experimentell bearbeitet von* A. Collet. Helv. chim. Acta **22** (1939) 1444—1455.

Die Arbeit schließt sich im Aufbau an die vorstehend referierte über die entsprechenden Chloride an. Es werden hier sechs strukturell und der Zusammensetzung nach verschiedene Verbindungen (I—VI) aufgefunden.

I. $NiBr_2 \cdot 3\,Ni(OH)_2$, über dieses ist bereits früher berichtet worden[2]). Die Verbindung kristallisiert im C 6-Typ.

II. $NiBr_2 \cdot 2\,Ni(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$, ist isomorph mit dem basischen Chlorid III, Struktur einstweilen nicht angebbar.

III. $NiBr_2 \cdot 7\,Ni(OH)_2 \cdot (8\,H_2O)$; das Röntgenogramm ist nicht indizierbar. Vermutlich liegt ein „Doppelschichtengitter" mit einem Schichtabstand

[1]) W. Feitknecht, W. Lotmar, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 136. SB III, 305, 306. Auch andere Arbeiten über ähnlich basische Salze in SB II—IV.

[2]) W. Feitknecht, A. Collet, Helv. chim. Acta **19** (1936) 831. SB IV, 107.

von 8 Å und einem Abstand der Nickelionen in den Hydroxydschichten von 3,05 Å vor.

IV. $NiBr_2 \cdot 5\, Ni(OH)_2 \cdot (8\, H_2O)$, ist isomorph mit dem basischen Chlorid IV. Das Röntgenogramm läßt sich ebenfalls nicht vollständig indizieren. Vermutlich auch ein „Doppelschichtengitter" mit 8,3 Å Schichtabstand und 3,06 Å Abstand der Nickelionen in den Hauptschichten.

V. $NiBr_2 \cdot 5\, Ni(OH)_2 \cdot (7\, H_2O)$. Das Röntgenogramm ist ähnlich dem von IV, zeigt aber doch charakteristische Unterschiede. Die Vermutung eines Doppelschichtengitters mit Schichtabstand von 8,3 Å und Nickelionenabstand von 3,07 besteht auch hier. Wahrscheinlich sind IV und V nur polymorphe Formen mit fast gleicher Zusammensetzung.

VI. $NiBr_2 \cdot 7\, Ni(OH)_2 \cdot (x\, H_2O)$, erweist sich als isomorph mit dem basischen Chlorid V, hat also auch die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids[1]). Hexagonale Indizierung mit: $a = 3{,}05$ Å; $c = 24{,}2$ Å.

Alkalitetroxyde, KO_2, RbO_2, CsO_2.

A. Helms und W. Klemm, *Die Struktur der sogenannten „Alkalitetroxyde"*. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 97—106[2]).

Zweck der Arbeit ist, eine Überprüfung der von Kassatoschkin und Kotow[3]) bestimmten Struktur des KO_2 (unter Hinzunahme von RbO_2 und CsO_2) vorzunehmen, sowie zu entscheiden, ob das Sauerstoffion einfach oder doppelt geladen ist, zu welcher Entscheidung magnetische Messungen nicht ausreichten.

Substanz: Die Darstellung der Oxyde erfolgt durch Oxydation von Lösungen der betreffenden Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak. Beim Kalium werden Präparate von 95% des errechneten Sauerstoffgehaltes erzielt, bei Rubidium und Cäsium solche von 98%.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung, die schematisch abgebildet sind. Auch Prüfaufnahmen mit *Co*- und *Cr*-Strahlung.

Zelle und Struktur: Das Ergebnis der russischen Forscher wird bestätigt: Tetragonale Zelle und Struktur des *C* 11 — (CaC_2-)Typs[4]). Die Zelldimensionen sind etwas abweichend von der früheren Mitteilung[5]). Doch stimmen die pyknometrisch gemessenen Dichten mit der röntgenographisch berechneten überein.

	a	c	$c:a$	σ_x
KO_2	5,70	6,75	1,182	2,14
RbO_2	6,00	7,03	1,171	3,06
CsO_2	6,28	7,20	1,145	3,80

[1]) s. die Anmerkung zum vorstehenden Referat über die basischen Chloride.

[2]) s. a. A. Helms, Angew. Chem. **51** (1938) 798. SB VI, 63.

[3]) W. Kassatoschkin, W. Kotow, J. chem. Physics **4** (1936) 458. SB IV, 118.

[4]) SB. I, 740.

[5]) Die Genauigkeit der Gitterkonstanten wird auf 1 bis 2 Einheiten der zweiten Dezimale hinter dem Komma angegeben.

Ergebnisse und Herleitung: Die aus dem angegebenen Strukturtyp folgenden errechneten Intensitäten werden für alle drei Körper mit den beobachteten verglichen, was befriedigt. Die Kristallchemie und Raumchemie des O_2^-- und O_2^{--}-Ions wird besprochen, und der Schluß gezogen, daß hier einfach geladene, ellipsoidisch gestreckte (lange Achse parallel der c-Achse) O_2^--Ionen vorhanden sind. Eine Nomenklatur der Alkalimetall-Oxyde wird vorgeschlagen, nach welcher die vorliegenden Verbindungen als „Monoalkali-Dioxyde" zu bezeichnen sind.

System $Na_2O \cdot Al_2O_3 — Na_2O \cdot Fe_2O_3$.

N. A. Toropow and N. A. Shishacow, *Binary system sodium ferrite-sodium aluminate.* Acta physicochim. URSS. **11** (1939) 277—286.

Mit Hilfe von Pulveraufnahmen mit *Fe*-Strahlung wird nachgewiesen, daß das System $Na_2O \cdot Al_2O_3 — Na_2O \cdot Fe_2O_3$ eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. Es ist den Verfassern jedoch nicht möglich, die Aufnahmen mit den Parametern zu indizieren, die von Goldsztaub[1]) für $NaFeO_2$ angegeben sind, weshalb sie dessen Bestimmung anzweifeln.

Rubidiumoxyd, Rb_2O.

A. Helms und W. Klemm, *Die Kristallstrukturen von Rubidium- und Cäsiumoxyd.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 33—40.

Substanz: Das Oxyd wird einmal durch Umsetzen des Metalls mit einer unzureichenden Menge Sauerstoffgas gewonnen. Oder auch durch Umsetzung des Metalls mit einem Unterschuß von Quecksilberoxyd. Die Analysenergebnisse sind bei beiden Methoden die gleichen.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung, unter Vorschaltung eines 0,025 mm dicken Aluminiumfilters zur Abschirmung der Grundschwärzung.

Zelle: Primitive kubische Zelle mit: $a = 3{,}37_1$ Å.

Ergebnisse: Es liegt offenbar das CaF_2-Gitter (C 1-Typ)[2]) vor, mit Rb^+ an Stelle von F^- und O^{2-} an Stelle von Ca^{2+}. In diesen bilden die Rb^+-Ionen ein primitives kubisches Gitter. Die Sauerstoffionen machen sich wegen des relativ zum Rubidium viel geringeren Streuvermögens nicht bemerkbar. Die Gitterkonstante ist für die dem CaF_2-Typ entsprechende Zelle zu verdoppeln, $a = 6{,}74_2$ Å.

Cäsiumoxyd, Cs_2O.

A. Helms und W. Klemm, *Die Kristallstrukturen von Rubidium- und Cäsium-Oxyd.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 33—40.

Substanz: Die Darstellung des Cs_2O erfolgt durch Umsetzung des reinen Metalls mit gasförmigem Sauerstoff oder mit HgO, wobei Vorsichtsmaßregeln

[1]) S. Goldsztaub, Bull. Soc. franç. Minéral. 58 (1935) 6. SB III, 392. — $NaFeO_2$ hat F 5_1-Typ, rhomboedrisch, $a = 5{,}59$ Å; $\alpha = 31° 20'$. — In der Originalarbeit von Toropow und Shishacow ist der Rhomboederwinkel irrtümlich mit 35° 20′ angegeben.

[2]) SB I, 148.

zur Vermeidung der Bildung niederer Oxyde ergriffen werden müssen. Man erhält weiche, verfilzte Nadeln von brauner Farbe mit rötlichem Stich. $\sigma_{pykn} = 4{,}60$ (unter Petroleum).

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Ni*-gefilterter *Cu*-Strahlung.

Zelle: Rhomboedrische Zelle, mit: $a_I = 5{,}85$ Å; $\alpha_I = 93{,}92°$; $Z = 2$, oder: $a_{II} = 6{,}74$ Å; $\alpha_{II} = 36{,}93°$; $Z = 1$. $\sigma_x^* = 4{,}68$.

Ergebnisse: Die Substanz kristallisiert im *C* 19-Typ ($CdCl_2$)[1]), mit den Punktlagen: O^{--} in (000); 2 Cs^+ in $\pm(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4})$.

Herleitung: Es machen sich nur die Cs^+-Ionen bemerkbar, da der Sauerstoff relativ dazu ein zu kleines Streuvermögen hat. Das führt zunächst auf die größere Zelle I, die sich nach den Auslöschungen als flächenzentriert erweist. Es wird versucht, die Lage der O^{--}-Ionen durch Diskussion des *C* 19-Typs und des *C* 3-Typs (Cuprit)[2]) (der infolge des nur wenig von 90° verschiedenen Rhomboederwinkels mit einbezogen werden kann), zu ergründen. Allgemeine kristallchemische Betrachtungen führen nicht zum Ziel, wohl aber Abstandsüberlegungen auf Grund der Atomradien für die Koordinationszahlen 6 und 3, bzw. 4 und 2. Sie leiten zum *C* 19-Typ, was auch noch durch die Ähnlichkeit der Dimensionen des Elementarkörpers mit denen anderer im gleichen Typ kristallisierender Substanzen erhärtet wird.

Tiefquarz, SiO_2.

R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, *Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse III. Die Bindung im Quarz.* Naturwiss. **27** (1939) 676—677.

Untersucht wird ein Milchquarz, dessen Extinktion, obgleich ziemlich hoch, durch Vergleich mit Pulverreflexen auf graphischem Wege ausgemerzt wird. Wesentlicher Inhalt der Arbeit ist die Fourier-Projektion der Elektronendichte auf eine zur zweizähligen Achse senkrechte Ebene. Diese besitzt die erwünschte Eigenschaft, daß eine der *Si* — *O*-Bindungen nur einen sehr kleinen Winkel, nämlich 36′, mit ihr bildet, und so der Verlauf der Linien gleicher Dichte zwischen den beiden Atomen studiert werden kann, um Aussagen über die Art der chemischen Bindung machen zu können.

Es werden etwa 170 Reflexe der Zone $[h\,0\,\bar{h}\,l]$ an einer nach $(1\bar{2}\,1\,0)$ geschliffenen Platte vermessen und für die Projektion verwendet. Aus dem Verlauf der Dichte längs der Verbindungslinie der Streuzentren und ihrem Wert im Sattelpunkt gewinnen die Verfasser die Ansicht, daß im Quarz ein Übergangszustand zwischen homöo- und heteropolarer Bindung vorliegt, können aber einstweilen nicht angeben, welche Bindungsart überwiegt.

Ein weiteres Ergebnis sind die Parameterwerte, die vorzüglich mit den Werten von Wei[1]) übereinstimmen, wie die Tabelle zeigt (in Klammer die Werte von Wei):

x_{Si}	$0{,}465 \pm 0{,}003$	$(0{,}465 \pm 0{,}004)$
x_O	$0{,}415 \pm 0{,}003$	$(0{,}417 \pm 0{,}010)$
y_O	$0{,}272 \pm 0{,}003$	$(0{,}278 \pm 0{,}010)$
z_O	$0{,}120 \pm 0{,}002$	$(0{,}111 \pm 0{,}010)$

[1]) SB I, 742. [2]) SB I. 153.

[1]) P. H. Wei, Z. Kristallogr. (A) **92** (1935) 355. SB III, 296 und *C* 8-Typ, SB III, 21.

Titan-Sauerstoffverbindungen.

P. Ehrlich, *Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan/Sauerstoff.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 362—370.

Etwa ein Dutzend Sauerstoffverbindungen des Titans im Bereich von $TiO_{0,5}$ bis TiO_2 werden durch Erhitzen von Titandioxyd mit Titan-Metall hergestellt und als Pulver mit *Cu*-Strahlung untersucht. Insgesamt werden in diesem Bereich vier Phasen — α bis δ — festgestellt, und zwar:

$TiO_{2,00}$ bis $TiO_{1,90}$	α-Phase (Rutiltyp)
$TiO_{1,80}$ bis $TiO_{1,70}$	β-Phase (nicht bestimmt)
	Zweiphasengebiet
$TiO_{1,66}$ bis $TiO_{1,46}$	γ-Phase (Korundtyp)
	Zweiphasengebiet
$TiO_{1,25}$ bis $TiO_{0,6}$	δ-Phase (Kochsalztyp)
	Zweiphasengebiet (δ-Phase + Metall)

Die α-Phase entspricht dem TiO_2, $C\,4$ Typ, Rutil[1]). Die β-Phase ist vielleicht eine Verzerrung des Rutiltyps. — Die γ-Phase entspricht der Verbindung Ti_2O_3, $D\,5_1$ Typ, Korund[2]). Die δ-Phase, TiO, hat $B\,1$ ($NaCl$)-Struktur, doch wird hier die Konstante $a = 4{,}165$ Å gefunden, wesentlich anders, als der Wert von Bråkken (4,23$_6$ Å[2]). — Von $TiO_{1,33}$ bis $TiO_{0,83}$ zeigt die Gitterkonstante einen linearen Gang. Es sind offenbar nicht alle Gitterpunkte besetzt, teils zu wenig *Ti*-Atome, teils zu wenig *O*-Atome. Auch bei der exakten Zusammensetzung 1 : 1 können nur je 85% der Gitterpunkte besetzt sein, was aus der gemessenen Dichte ($\sigma_{exp} = 4{,}88_8$) zu folgern ist. Dieser Tatsache wird aus der Verfolgung ausgezeichneter Reflexintensitäten ein experimenteller Unterbau gegeben.

Zirkon(IV)-oxyd, ZrO_2.

A. Bauer, *Untersuchungen zur Kenntnis der spezifisch leichten Zirkone.* Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **75** (1939) 159—204.

Im Anhang an die Untersuchung der spezifisch leichten Zirkone (s. Ref. S. 162), bei deren Erhitzung auch ZrO_2 entsteht, wird über die Struktur der dabei entfallenden Modifikation berichtet[4]). Die tetragonale und pseudohexagonal-rhombische Modifikation kann in keinem Fall beobachtet werden. Nach Erhitzung von ursprünglich monoklinem Zirkon-Pavas im Magnesiumrohr auf über 1900° wird ein kubisches Diagramm erhalten, nach weiterer Erhitzung im Kohlerohr bleibt die monokline Modifikation auch nach dem Abschrecken bestehen.

Beim Überhitzen der normalen und der spezifisch leichten Zirkone auf über 1900° bildet sich kubisches ZrO_2, während das SiO_2 sich verflüchtigt. Das Dia-

[1]) SB I, 155 u. 204. [2]) SB I, 240 u. 257.

[3]) H. Bråkken, Z. Kristallogr. **67** (1928) 547. SB II, 220. — s. a. W. Dawihl, K. Schröter, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 172.

[4]) ZrO_2 ist vielfach einzeln und in Systemen untersucht: SB I, 196; 777, 778, SB II, 265; 267; 282; 299; SB III, 201; SB IV, 113, SB V, 39; 48.

gramm läßt sich mit Flächenzentrierung und mit $a = 5{,}12$ Å indizieren, doch ergibt sich eine durchschnittliche Vergrößerung der $\sin^2\vartheta$-Werte um 2,8%, was einer Gitterkontraktion um 1,4% entspricht. Die Entstehung der kubischen Modifikation ist hier auffallend, da sie nach v. Wartenberg und Werth[1]) an die Anwesenheit von *MgO* gebunden sein soll.

Bei synthetischen Produkten von ZrO_2 wird durchweg die monokline Modifikation aufgefunden. Die Diagramme lassen sich mit: $a = 5{,}21$ Å; $b = 5{,}26$ Å; $c = 5{,}37_5$ Å; $\beta = 80°\ 32'$ gut indizieren, d. h. den Werten, die von Yardley[2]) für den Baddeleyeit ermittelt wurden.

Mischkristalle CeO_2 — La_2O_3.

E. Zintl und U. Croatto, *Fluoritgitter mit leeren Anionenplätzen.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 79—86.

Zintl und Udgård haben gezeigt, daß bei gewissen Fluorit-Mischkristallen hinzukommende überzählige Fluorionen sich an den Stellen mit den größten Lücken im Fluoritgitter (dem Gitter der einen Komponente) ihren Platz suchen[3]). In vorliegender Arbeit wird ein System untersucht, bei welchem die Kationen im Überschuß vorhanden sind, und zwar das System CeO_2 (Fluoritgitter, $C1$-Typ)-La_2O_3($D\,5_2$-Typ, hexagonal).

Substanz: Cernitratlösungen mit 81,02 mg CeO_2 pro ccm werden mit Lanthannitratlösungen mit 80,42 mg pro ccm in abgewogenen Mengen zusammengebracht, bis zur Zersetzung der Nitrate vorsichtig erhitzt und dann 20 Stunden bei etwa 1275° geglüht.

Röntgenmethoden und Ergebnisse: Pulveraufnahmen mit gefilterter CuK_α-Strahlung zeigen bei den Präparaten mit 9,5; 20,8; 29,5 und 34,4 Mol% La_2O_3 nur die Linienfolge des flächenzentrierten Gitters und damit Mischkristallbildung. Die Gitterkonstante des CeO_2-Gitters wächst von 5,396 Å bis zur Sättigung bei etwa 44 Mol% La_2O_3 auf 5,588 Å. Bei höheren Zumischungen treten auch die Linien des La_2O_3 auf, mit $a = 3{,}927$ Å; $c = 6{,}114$ Å.

Nun wird errechnet, welche Dichte zu erwarten ist, wenn im Teilgitter der Kationen alle Plätze durch Ce^{3+} und La^{4+} voll besetzt sind, aber im Anionenteilgitter Plätze frei bleiben (Leerstellentypus). Oder aber, wenn sowohl bei den Anionen und Kationen alle Plätze voll besetzt sind und außerdem noch Kationen in den größten Lücken ($\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$) untergebracht sind (Zwischengitterplatztypus). In diese Rechnung geht die Gitterkonstante des Mischkristalls und die experimentell pyknometrisch bestimmte Dichte des Kristalls ein (Xylol, Vakuum). Der Vergleich entscheidet für den Leerstellentypus, d. h. nicht alle Plätze des Anionenteilgitters sind mit Sauerstoffionen besetzt. — Das ist anders als bei den früher untersuchten Mischkristallen aus salzartigen Fluoriden.

---

[1]) H. v. Wartenberg, H. Werth, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930) 178; **208** (1932) 368.

[2]) St. v. Náray-Szabo, Z. Kristallogr. (A) **94** (1936) 414. SB IV, 119 u. *C* 43-Typ, S. 9. Experimentaldaten von K. Yardley, Min. Mag. **21** (1928) 169.

[3]) s. die Referate der Mischkristallbildungen SrF_2 — LaF_3; CaF_2 — YF_3; CaF_2 — ThF_4.

Gestützt wird die Erkenntnis durch die Bildung des Strukturfaktors für beide Mischkristalltypen und die Errechnung der Intensitäten für eine Reihe von Linien. Die Intensitätenkurve des Leerstellentypus geht mit der experimentellen parallel, die andere nicht.

Nioboxyde, Nb_2O, NbO, NbO_2, Nb_2O_5.

G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwiauer, *Die Reduktion des Niobpentoxyds mit Wasserstoff.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 885—888. (Vorläufige Mitteilung.)

Substanz: Niobpentoxyd wird bei verschiedenen Temperaturen während verschiedener Zeiten mit feuchtem Wasserstoff reduziert, wobei die Oxydstufen Nb_2O, NbO, Nb_2O_3, NbO_2 erhalten werden, deren Oxydgehalt aus der Gewichtsabnahme erschlossen wird.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit nickelgefilterter *Cu*-Strahlung.

Ergebnisse: Alle Oxydstufen zeigen ein eigenes Linienbild. Jedoch läßt sich von dem Produkt, das mit Nb_2O_3 bezeichnet ist, aus den Aufnahmen zeigen, daß es ein Gemisch der höheren und niederen Oxydstufen NbO_2 und NbO ist. Dies kann durch eine Testaufnahme dieser beiden Oxyde in stöchiometrischem Gemisch erhärtet werden. Doch soll noch untersucht werden, ob das Oxyd Nb_2O_3 unter anderen Bedingungen zu erhalten ist.

Tellurit, TeO_2.

T. Ito and H. Sawada, *The crystal structure of Tellurite* (TeO_2). Z. Kristallogr. (A) **112** (1939) 13—25.

Substanz: Die Kristalle stammen aus der Rendaizi-Grube, Halbinsel Izu, Präfektur Shizuoka. Es sind fahlgelbe, durchscheinende Tafeln, parallel (010), von der Größe bis zu $10 \times 7 \times 1$ mm, mit den Flächen (010), (001) (111), (430), (131), (094), (101) (034) u. a. Vollkommene Spaltbarkeit längs (010).

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen mit MoK_α-Strahlung. Weißenberg-Aufnahmen der 0., 1. und 2. Schichtlinie um die c-Achse mit CoK_α-Strahlung. Die Intensitäten der Pinakoidalebenen werden mit einem Ionisationsspektrometer bestimmt; dabei wird MoK_α-Strahlung und Steinsalz als Bezugssubstanz verwendet.

Zelle: Rhombische Zelle mit $a = 5{,}50$ Å; $b = 11{,}75$ Å; $c = 5{,}59$ Å; $a : b : c = 0{,}467 : 1 : 0{,}476$. Aus der Dichte $\sigma_{\text{ltt}} = 5{,}90$ wird Z zu 8 errechnet.

Auslöschungen und Raumgruppe: Aus den Auslöschungen ($h\,k\,0$) ($h\,0\,l$) ($0\,k\,l$), wenn h, k, l ungerade sind, folgt D_{2h}^{15} — $P\,c\,a\,b$.

Punktlagen und Parameter, sowie *Bauprinzipien* s. bei C 52-Typ.

Herleitung: Infolge der Zähligkeit können die Atome nur die allgemeine Lage 8 (c) einnehmen. Die Herleitung der Parameter erfolgt durch F-Kurven-Vergleich, und zwar für die im Streuvermögen überwiegenden *Te*-Atome, wobei durch Kurvenbreite der Unsicherheit der Sauerstofflagen Rechnung getragen wird. Nacheinander werden die ($0\,k\,0$)-, ($h\,0\,0$)- und ($0\,0\,l$)-Reflexe verwendet. Für die y-Koordinaten wird eine lineare Fourier-Synthese zu Grunde gelegt. Die gewählten Parameter werden durch Vergleich der aus ihnen berechneten F-Werte mit den geschätzten Intensitäten der Prismen aus den Weißenberg-Aufnahmen und der allgemeinen Ebenen aus den Drehkristallaufnahmen gerechtfertigt.

Bemerkungen: Ausgangspunkt der Untersuchung ist die vermutete Analogie des Baues mit dem des Brookits, was auch bestätigt wird. Sowohl TiO_2 wie TeO_2 sind polymorph: die tetragonalen Modifikationen sind isomorph[1]), von den beiden rhombischen wurde a priori Bauanalogie vermutet.

Mangan(IV)-oxyd, γ-MnO_2.

O. Glemser, *Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds*. Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1879—1881.

Substanz: Auf drei verschiedenen Wegen wurden drei Präparate hergestellt (s. d. Originalarbeit), welche die Zusammensetzung: $MnO_{1,93}$; $MnO_{1,84}$ und $MnO_{1,76}$ aufweisen. Die dunklen Produkte werden 2 Tage bei 60° getrocknet.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Fe*-Strahlung, Filterung mit MnO_2. Nickel als Eichsubstanz.

Ergebnisse: Es gelingt nicht, die Kristallart zu bestimmen. Festgestellt werden kann lediglich, daß das Gitter der neuen Substanz nicht mit dem des Polianits und Pyrolusits, auch nicht mit den Gittern übereinstimmt, die Ramsdell[2]) und Dubois[3]) für Substanzen gleicher Zusammensetzung beschrieben hatten. Zum Unterschied von α-MnO_2 (Duboissches Produkt) und β-MnO_2 (Pyrolusit) legt Verf. seinem Produkt die Bezeichnung γ-MnO_2 bei. Von acht Linien werden Ablenkungswinkel und Intensität mitgeteilt.

Strontiumhydroxyd-Oktohydrat, $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$.

D. P. Mellor, *A note on the unit cell and probable space group of strontium hydroxyde octohydrate. $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$.* Z. Kristallogr. (A) **100** (1939) 441—442.

Die Richtigkeit der als $E\,6_1$-Typ (SB II, 56) beschriebenen Struktur von Strontiumhydroxyd-Oktohydrat wird angezweifelt[4]).

Röntgenmethoden: Es werden mit *Cu*-Strahlung Schwenkaufnahmen um die *c*-Achse, die *a*-Achse und die [110]-Gerade gemacht, sowie Laue-Aufnahmen parallel der *c*-Achse.

Zelle: Die Aufnahmen um die *c*-Achse verlangen eine Verdoppelung der von Natta[4]) angegebenen *c*-Achse auf 11,55 Å. Die beiden anderen Schwenkaufnahmen veranlassen zu einer 45°-Drehung des Achsenkreuzes. Die schließlich zur Indizierung benutzte Zelle hat die Abmessungen: $a = 8{,}97$ Å; $c = 11{,}55$ Å; $c : a = 1{,}286$. Aus der Dichte $\sigma = 1{,}885$ folgt $Z = 4$.

Die Laue-Symmetrie ergibt sich zu $D_{4h} - 4/m\,m\,m$, so daß die Klassen $D_{4h} - 4/m\,m\,m$; $D_4 - 4\,2\,2$; $C_{4v} - 4\,m\,m$ und $D_{2d} - \bar{4}\,2\,m$ in Frage kommen.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Anwesenheit von mehreren Reflexen mit $h + k + l =$ ungerade verbietet ein raumzentriertes Gitter. Als sicher ausgelöscht sind zu betrachten: $(h\,0\,l)$ für $l =$ ungerade, $(h\,h\,l)$ für $l =$ ungerade. Nicht ganz sicher ist die Auslöschung von $(h\,k\,l)$ für ungerades l, diese Ebenen erscheinen jedoch sehr schwach. Wenn diese Abwesenheit als real betrachtet wird, würde $D_{4h}^2 - P\,4/m\,c\,c$ als Raumgruppe folgen.

[1]) s. *C* 4-Typ, Rutil, SB I, 155—158.

[2]) L. S. Ramsdell, Amer. Mineralogist **17** (1932) 143. SB II, 355.

[3]) P. Dubois, Ann. Chim. **5** (1936) 411.

[4]) G. Natta, Gazz. chim. Ital. **58** (1928) 870. SB II, 349.

Die Lage der *Sr*-Atome, die von Natta angegeben ist, wird anerkannt, die Struktur wird jedoch als komplex vermutet und nicht weiter bestimmt.

Rutheniumphosphide, RuP_2; RuP; Ru_2P (?).

W. Biltz und H.-J. Ehrhorn, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 85. Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 117—128.

Das entgaste Rutheniumpulver wird mit rotem Phosphor im atomaren Verhältnis 1 : 3 in evakuierten und abgeschmolzenen Supremaxdruckröhren über 650° erhitzt. Bei höheren Temperaturen wird von dem gebildeten Rutheniumdiphosphid wieder abgespalten, man erhält bei 900° und mehr das Rutheniummonophosphid, über 1100° das Subphosphid. Die zugehörigen Debye-Bilder, mit *Ni*-gefilterter *Cu*-Strahlung aufgenommen, werden in Strichabbildung wiedergegeben. Das des RuP_2 ist dem des Osmiumdiphosphids ähnlich, jedoch sind beide von dem des Eisendiphosphids verschieden.

Osmiumdiphosphid, OsP_2.

W. Biltz und H.-J. Ehrhorn, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 85. Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 117—128.

Die zur Untersuchung gelangenden Verbindungen werden in der „Versuchsanordnung nach Faraday" hergestellt, d. h. in einem waagerecht liegenden Quarzrohr, dessen Enden verschieden hoch erhitzt werden. Am einen Ende das Osmium, am anderen der Phosphor. Die Röntgenuntersuchung mit *Ni*-gefilterter *Cu*-Strahlung läßt nur eine Verbindung erkennen, nämlich OsP_2. Die Pulveraufnahmen sind als Strichzeichnungen mitgeteilt.

Akanthit, Ag_2S.

L. S. Ramsdell, *The crystal system and unit cell of acanthite, Ag_2S.* Amer. Mineralogist **24** (1939) Dezemberheft 2, [11]. Vortragsreferat.

Weißenberg-Aufnahmen ergeben von einem Zwillingskristall eine monokline Zelle, mit $a = 4{,}20$ Å; $b = 6{,}93$ Å; $c = 9{,}50$ Å; $\beta = 55°$.

Chalkosin, Cu_2S; Digenit, Cu_9S_5; Covellin, CuS.

N. W. Buerger, *The polymorphism of Cu_2S, and the relations between the solid phases in the system Cu_2S — CuS.* J. chem. Physics **7** (1939) 1067—1068. — Amer. Mineralogist **24** (1939) Dezemberheft 2, [4].

Wegen des mineralogischen Interesses wird das System Cu_2S — CuS mittels Pulveraufnahmen in einer Hochtemperaturkammer untersucht. Cu_2S ist mineralischen Ursprungs, orthorhombischer Kristall von Bristol, Connecticut, CuS ist synthetisches Material. Die Abbildung zeigt das mitgeteilte Phasenschaubild der Originalarbeit.

Chalkosin selbst ist mehrphasig:

oberhalb 105°	nicht-kubische, völlig ungeordnete Struktur
78—105°	nicht-kubische, teilweise ungeordnete Struktur
52—78°	nicht-kubische geordnete Struktur
unterhalb 52°	orthorhombische Überstruktur.

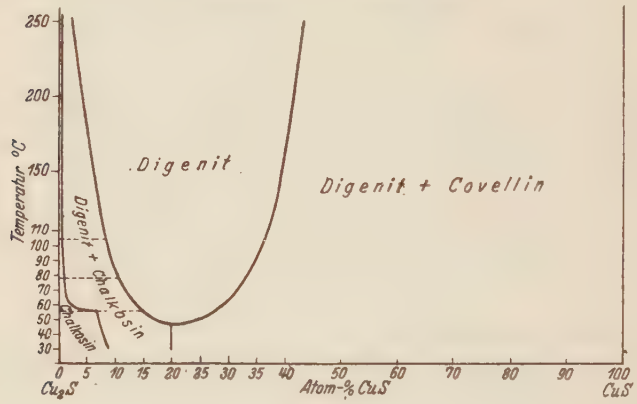


Fig. 35.

Die Temperaturangaben sind auf ± 4° genau. In der Überstrukturphase können sich bis 8% *CuS* lösen, in der geordneten nicht-kubischen nur 2%.

Die Verbindung Cu_9S_5 ist bislang unbekannt, ihr Röntgenbild ist aber identisch mit dem des Minerals Digenit, dem die Formel $2\,Cu_2S \cdot CuS$ zugeschrieben wird. Unterhalb 47° hat es die ideale Zusammensetzung Cu_9S_5, oberhalb davon vermag diese Phase Cu_2S und *CuS* in steigenden Beträgen zu lösen.

Thallium(I)-sulfid, Tl_2S.

J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, *Die Kristallstruktur von Thallosulfid* (Tl_2S). Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 367—375.

Substanz: Die Elemente werden in stöchiometrischen Mengen unter Wasserstoffdruck von 6 cm *Hg* in abgeschlossenen Röhrchen zusammengeschmolzen. Es entsteht ein blauschwarzer metallglänzender Regulus, aus dem sich Plättchen mit hexagonalem Habitus, jedoch ohne seitliche Begrenzung abspalten lassen.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkaufnahmen um in der Blättchenebene liegende Richtungen, $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$ mit CuK_α-Strahlung, sowie Pulveraufnahmen.

Zelle: Rhomboedrische Zelle mit: $a = 13{,}61$ Å; $\alpha = 82°$. Die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers sind: $a = 12{,}20 \pm 0{,}07$ Å; $c = 18{,}17 \pm 0{,}06$ Å; $c : a = 1{,}489$. Mit $\sigma_{\text{litt}} = 8{,}40$ berechnet sich $Z = 27$. Daraus $\sigma_x = 8{,}39$.

Raumgruppe: Aus den Drehaufnahmen wird die Laue-Symmetrie C_{3i} erschlossen. Dies und die Erfüllung der Rhomboederbedingung führen au

$C_{3i}^2 - R\,\bar{3}$ und $C_3^4 - R\,3$. Es wird der allgemeinere Fall $C_3^4 - R\,3$ diskutiert, und zwar in hexagonaler Beschreibung.

Punktlagen: Die Atome liegen alle in der allgemeinen Lage 9 (*b*) (0 0 0, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$) + x, y, z; $\bar{y}, x - y, z$; $y - x, \bar{x}, z$. Diese ist mit *Tl* sechsmal, mit *S* dreimal besetzt Es ist:

$$x_{Tl\,I} \cong x_{Tl\,II} \cong x_{Tl\,III} = 0{,}12;\quad x_{Tl\,IV} = x_{Tl\,V} = x_{Tl\,VI} = 0{,}23;$$
$$y_{Tl\,I} \cong y_{Tl\,II} \cong y_{Tl\,III} = 0{,}20;\quad y_{Tl\,IV} = y_{Tl\,V} = y_{Tl\,VI} = 0{,}09;$$
$$z_{Tl\,I} \cong z_{Tl\,II} - \tfrac{1}{3} \cong z_{Tl\,III} - \tfrac{2}{3} = 0;$$
$$z_{Tl\,IV} \cong z_{Tl\,V} - \tfrac{1}{3} \cong z_{Tl\,VI} - \tfrac{2}{3} = 0{,}152 \pm 0{,}002.$$

Ferner für die Schwefelatome:

$$x_{S\,I} = \tfrac{1}{3};\ x_{S\,II} = \tfrac{2}{3};\ x_{S\,III} = 0$$
$$y_{S\,I} = \tfrac{1}{3};\ y_{S\,II} = 0;\ y_{S\,III} = \tfrac{2}{3}$$
$$z_{S\,I} = z_{S\,II} - \tfrac{1}{3} = z_{S\,III} - \tfrac{2}{3} = 0{,}243 \pm 0{,}002.$$

Bauprinzipien: Das Gitter ist ähnlich dem des CdJ_2 (*C* 6-Typ, SB I, 161). Eine Schicht von Schwefelatomen in hexagonaler Anordnung ist oben und unten von je einer Schicht von *Tl*-Atomen begleitet. Doch sind die Atome aus der idealen Lage herausgerückt. Die geringen Abweichungen von der Idealstruktur konnten nicht vollständig bestimmt werden. Die Projektion auf die hexagonale Basis wird von der Fig. 36 aufgezeigt.

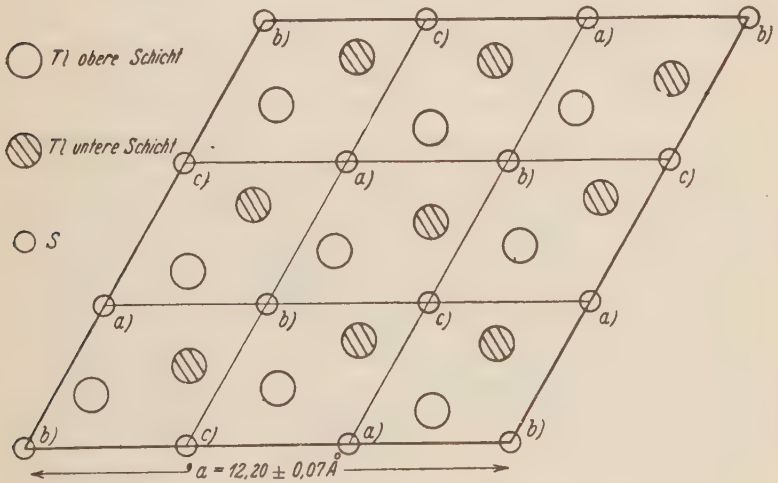


Fig. 36. Thallium(I)-sulfid, Tl_2S.

Herleitung: Die an sich schwierige Lokalisierung von 54 *Tl*-Atomen und 27 *S*-Atomen in der allgemeinen Lage von $C_3^4 - R\,3$ wird durch kunstgerechte Überlegungen ermöglicht. Zunächst macht der zur Unterbringung zur Verfügung stehende Raum eine dichteste Packung von vornherein wahrscheinlich, auch legt die Spaltbarkeit das Vorhandensein eines Schichtengitters nahe. Vor allem aber macht eine Betrachtung der Intensitäten eine Gruppeneinteilung und eine Unterteilung der gefundenen großen Zelle möglich. Die Reflexe mit *h*, *k*,

$l = 3n$ sind stark, die mit $h - k$ und $l = 3n$ sind weniger stark und die mit $h, k, l \neq 3n$ sind sehr viel schwächer. Daher kann die Struktur in erster Annäherung mit einem Elementarkörper von $\frac{1}{3}a$ und $\frac{1}{3}c$, der nur zwei *Tl*-Atome enthält, beschrieben werden. Diese müssen in dichtester Packung liegen, 0 0 0 und $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,z'$, wobei z' mit Intensitätenvergleichung, ohne Berücksichtigung der viel schwächer streuenden *S*-Atome, zu 0,15 berechnet wird. Für die Schwefelatome ist nur in den oktaedrischen Lücken Platz, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,z''$. Sie liegen zwischen zwei *Tl*-Schichten, die etwas größeren Abstand haben. z'' ist 0,243 $\pm$ 0,002, wie sich durch eingehende Berechnung der Intensitäten der Basisreflexe ergibt. Die beste Intensitätsübereinstimmung wird erzielt, wenn auch die x- und y-Werte noch ein wenig abgeändert werden.

Die Abstände betragen: $Tl - Tl = 4{,}07$ Å (6 innerhalb einer Schicht); $Tl - Tl = 3{,}62$ Å (3 in zwei benachbarten Schichten) $Tl - Tl = 4{,}03$ Å (3 in nicht benachbarten Schichten); $Tl - S = 2{,}85$ Å. Die Übereinstimmung mit den Goldschmidtschen Atomradien ist befriedigend.

Eine größere Annäherung an die wirkliche Struktur wird erzielt, wenn man 3 *Tl*-Atome einer Schicht um $\sim 0{,}02$ Å näher an das *S*-Atom heranrückt, die drei entsprechenden *Tl*-Atome der anderen Schicht um ebenso viel entfernt. Dann ergeben sich etwas veränderte Abstände (s. d. Originalarbeit). Dies ist in der Fig. 36 geschehen.

Rammelsbergit, Pararammelsbergit, $NiAs_2$.

M. A. Peacock, *Rammelsbergite and Pararammelsbergite, distinct orthorhombic forms of* $NiAs_2$. Amer. Mineralogist **24** (1939) Dezemberheft 2. [10]—[11].

Rammelsbergit von Schneeberg in Sachsen und Eisleben in Thüringen ergeben gleiche Pulveraufnahmen. Weißenberg-Aufnahmen um die Faserachse zeigen rhombische Symmetrie auf. Raumgruppe $D_{2h}^{12} - P\,m\,n\,n$. $a = 3{,}53$ Å; $b = 4{,}78$ Å; $c = 5{,}78$ Å. $Z = 2$ ($NiAs_2$). $\sigma_{\text{litt}} = 6{,}9$—$7{,}158$; $\sigma_x = 7{,}06$.

Pararammelsbergit aus Cobalt (Ontario) und Elk Lake (Ontario) geben unter sich gleiche, aber von dem des Rammelsbergit verschiedene Pulveraufnahmen. Weißenberg-Aufnahmen erweisen gleichfalls rhombische (oder pseudorhombische) Symmetrie. Raumgruppe $D_{2h}^{11} - P\,b\,m\,a$. $a = 5{,}74$ Å; $b = 5{,}81$ Å; $c = 11{,}405$ Å. Zellinhalt $Z = 8$ ($NiAs_2$). $\sigma_x = 7{,}24$ gegen $\sigma_{\text{exp}} = 7{,}12$.

Da somit dieses Mineral deutlich anders strukturiert ist als Rammelsbergit, wird der Name Pararammelsbergit vorgeschlagen (im Gegensatz zu Peacock und Michener).

Rheniumdiarsenid, $ReAs_2$.

F. Wiechmann und M. Heimburg, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 86. Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Arsen. Mitgeteilt von* W. Biltz. Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 129—138.

Im System *Re* — *As*, das neben der Tensionsanalyse auch röntgenographisch mit *CoK*-Strahlung verfolgt wird, findet sich in den Pulverdiagrammen nur das Linienbild einer Verbindung, die als Rheniumdiarsenid, $ReAs_2$, erkannt wird. Die Verbindungsgrenze liegt nicht genau bei 2, sondern bei etwas höherem Arsengehalt. Rhenium ist im Arsenid nur wenig löslich, Arsen nicht nennenswert.

Bei $n = 2{,}00$ sind im Pulverdiagramm, das in Strichabbildung mitgeteilt wird, noch Spuren des elementaren Rheniums wahrnehmbar.

Goldschmidtin, Ag_2Sb.

M. A. Peacock, *Goldschmidtine, a newly recognized antimonide of silver.* Amer. Mineralogist **24** (1939) 227—241[1]).

Substanz: Gut entwickelte rhombische Kristalle aus Andreasberg im Harz, fälschlich mit Dyskrasit und der Formel Ag_3Sb bezeichnet, zeigen bei Nachmessung eine andere Dichte (6,83) als angegeben (9,7). Die Formel muß vielmehr Ag_2Sb lauten. Morphologische Vermessung ergibt $a : b : c = 0{,}6312 : 1 : 0{,}6860$.

Röntgenmethoden: Drehkristall-, Weißenberg-Äquator- und 1. Schichtlinie um [001], sowie 1. Schicht-Linienaufnahme um [100]. *Cu*-Strahlung. Obwohl der benutzte Kristall ein Zwilling ist, lassen sich die Individuen gut unterscheiden.

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 7{,}75$ Å; $b = 12{,}32$ Å; $c = 8{,}42$ Å, alle $\pm$ 0,05 Å; $a : b : c = 0{,}629 : 1 : 0{,}683$, in guter Übereinstimmung mit dem kristallographisch bestimmten Achsenverhältnis. $\sigma_x = 6{,}92$ gegen $\sigma_{exp} = 6{,}83$. Damit: $Z = 10$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind: $(h\,k\,l)$ mit $h + k =$ ungerade, $(0\,0\,l)$ mit $l =$ ungerade. Das ergibt: $D_2^5 - C\,2\,2\,2_1$. Die Zelle ist basiszentriert. Strukturbestimmung ist nicht ausgeführt.

Si_2Ti.

F. Laves und H. J. Wallbaum, *Die Kristallstruktur von Ni_3Ti und Si_2Ti (zwei neue Typen).* Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 78—93.

Substanz: Herstellung durch Zusammenschmelzen der Komponenten in Tiegeln aus Pythagorasmasse unter Argonatmosphäre. Weißgraue, metallisch glänzende, 1 mm große Kristalle werden goniometrisch als rhombische, pseudotetragonale Dipyramiden vermessen, $a : b : c = 1{,}73 : 1 : 1{,}79$.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen mit CuK_α-Strahlung, sowie Pulveraufnahmen mit *NaCl* als Eichsubstanz.

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 8{,}236 \pm 0{,}006$ Å; $b = 4{,}773 \pm 0{,}004$ Å; $c = 8{,}523 \pm 0{,}006$ Å; $a : b : c = 1{,}726 : 1 : 1{,}786$. Jedoch werden alle Reflexe $(h\,k\,l) \equiv 0 \pmod 3$ sehr schwach oder gar nicht beobachtet, weshalb eine kleinere Zelle mit $a' = \frac{a}{3} = 2{,}746$ Å zur Beschreibung gewählt wird. In dieser kleineren Zelle ist $Z = 8$, wie sich aus der Dichte $\sigma_{exp} = 4\,02$ ergibt.

Auslöschungen: Es sind für diese kleinere Zelle die Auslöschungen beobachtet: $(h\,k\,l)$ für gemischte Indizes, $(h\,0\,0)$, $(0\,k\,0)$ $(0\,0\,l)$ τ flektieren nur, wenn der Index $\equiv 0 \pmod 4$ ist. Dies sind die Auslöschungen des Diamantgitters. In diesen Lagen läßt sich aber eine Dreizahl von Atomen nicht geordnet unter-

---

[1]) Vortragsreferat: Amer. Mineralogist **23** (1938) 176. SB VI, 65. Nach einer neueren Arbeit desselben Forschers, Amer. Mineralogist **25** (1940) 372, ist Goldschmidtin nichts anderes als Stephanit, Ag_5SbS_4.

bringen. Auch statistische Besetzung wird abgelehnt. Das Gitter wird daher als Überstruktur dieser kleineren Zelle mit dreifacher a-Achse aufgefaßt.

Raumgruppe: In der großen Zelle ist $D_{2h}^{24} - F\,d\,d\,d$ Raumgruppe.

Punktlagen und Parameter: Es liegen:

8 *Ti* in (*a*): $0\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$.

16 *Si* in (*e*): $x\,0\,0$; $\bar{x}\,0\,0$; $\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$;
$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$;
$\frac{1}{2}+x, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$;
$x\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\bar{x}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}+x, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$,
mit $x = \frac{1}{8}$.

Bauprinzipien: Die Struktur besteht aus übereinander gelegten hexagonal gepackten Schichten Si_2Ti, d. h. jedes dritte Atom ist regelmäßig ein *Ti*, die beiden anderen *Si*. Solche Schichten sind aber nicht dichtest übereinander gelagert, sondern in anderer Weise, wie bei *C* 54-Typ beschrieben.

Herleitung: Die Bestimmung der Lagen ist durch die kleine Zelle gegeben. Ihre Richtigkeit wird durch Intensitätsvergleich bestätigt.

D. Verbindungen A_mB_n.

Scandiumfluorid, ScF_3.

W. Nowacki, *Die Kristallstruktur von ScF_3*. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 273—283.

Substanz: Eine *Sc*-Acetatlösung wird mit NH_4F behandelt. Das entstandene $(NH_4)_3ScF_6$ wird schwach geglüht, wobei das ScF_3 als weißes Pulver entsteht.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Ni*-gefilterter CuK_α-Strahlung und Silberpulver als Bezugssubstanz.

Zelle: Mit Hilfe der Hullschen Kurven lassen sich die Diagramme einwandfrei rhomboedrisch indizieren. Es ergibt sich: $a_{rh} = 4{,}022 \pm 0{,}004$ Å; $\alpha = 89°\,34^1/_2{}'$. Das Gitter ist also pseudokubisch. Die hexagonale Zelle hat: $a = 5{,}667 \pm 0{,}005$ Å; $c = 7{,}017 \pm 0{,}005$ Å; $c:a = 1{,}24$. Die Dichtebestimmung stößt auf geringe Schwierigkeiten, da sich beim Glühen auch etwas Sc_2O_3 gebildet hat. Schließlich wird gefunden: $\sigma_{exp} = 2{,}5$, woraus $Z = 2{,}89 \approx 3$ folgt. Mit $Z = 3$ ergibt sich $\sigma_x = 2{,}52$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Auslöschungen sind nicht mitgeteilt, es sind aber offenbar außer der Rhomboederbedingung $h - k + l = 3n$ noch $(h\,h\,2\bar{h}\,l)$ für $l = 3n$ und $(h\,\bar{h}\,0\,l)$ für $2h + l = 3n$ als Bedingung gefunden, die auf die Raumgruppen: $C_3^4 - R\,3$; $C_{3i}^2 - R\,\bar{3}$; $C_{3v}^5 - R\,3\,m$; $D_3^7 - R\,32$; $D_{3d}^5 - R\,\bar{3}\,m$ führen. Schließlich führt die Diskussion auf $D_3^7 - R\,32$.

Punktlagen und Herleitung: Die in den genannten Raumgruppen möglichen Punktlagen sind sämtlich Sonderfälle von insgesamt 6 Möglichkeiten, die bezüglich der aus ihnen folgenden Intensitäten mit den gefundenen (geschätzten) Intensitäten verglichen werden. In der Raumgruppe $D_3^7 - R\,32$ werden so die Lagen gefunden: *Sc* in (*a*) $0\,0\,0$, 3 *F* in (*e*) $\frac{1}{2}\,x\,\bar{x}$; $\bar{x}\,\frac{1}{2}\,x$; $x\,\bar{x}\,\frac{1}{2}$ mit x zwischen 0,025 und 0,030.

Wäre x exakt gleich 0, so würde die Raumgruppe höherer Symmetrie $D_{3d}^5 - R\,\bar{3}\,m$ folgen. Piezoelektrische Untersuchungen, welche die Zugehörigkeit zu dieser oder jener Raumgruppe erweisen würden, blieben ohne Erfolg.

Bauprinzipien: Idealisiert man die Struktur, sie exakt kubisch machend ($\alpha = 90°$ statt $89° 34^1/_2'$), so läge der ReO_3-(DO_9-) Typ vor (SB II, 31). Die Abweichung ist sehr gering. Die Entfernungen betragen: $Sc - Sc = 4{,}02$ Å; $Sc - F = 2{,}01$ Å; $F - F = 2{,}83$ Å. Die Sc-Atome in den Würfelecken sind oktaedrisch von den F-Atomen auf der Mitte der Würfelkanten umgeben.

Natriumazid, NaN_3.

M. Bassière, *Structure cristalline des azotures. La constitution de l'anion azothydrique.* C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939), 659—661. — J. Chim. physique **36** (1939), 71—72.

Die Verbindung NaN_3, bereits von Hendricks und Pauling[1]) untersucht und dem $F\,5_1$-Typ[2]) zugeordnet, wird aufs Neue mit MoK_α-Strahlung, durch Kristallreflexion an Calcit monochromatisiert, untersucht. Die Zellausmaße werden bestätigt: $a_{rh} = 5{,}488 \pm 0{,}011$ Å; $\alpha = 38° 43'$.

Die Struktur besteht aus Na^+-Ionen und N_3^--Ionen, welch letztere eine lineare, sich längs der [111]-Geraden erstreckende Gruppe bilden. Sie wird von Hendricks und Pauling als zentrosymmetrisch mit dem Abstand $N - N = 1{,}165$ Å angenommen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese Struktur des Anions zu überprüfen. Dazu werden die Intensitäten der Reflexe (111) bis zur 12. Ordnung mit dem Ionisationsspektrometer gemessen. Eine Patterson-Analyse führt nicht zum Ziel, da die $N - N$-Abstände durch die $Na - N$-Abstände überdeckt werden: Eine Fourier-Analyse ergibt die Elektronenverteilung längs der [111]-Achse. Mit dem zentrosymmetrischen Ionenmodell und den erforderlichen Temperaturkorrektionen kann eine Übereinstimmung zwischen der errechneten und der experimentellen Kurve nicht erzielt werden. Dies gelingt vielmehr erst nach Annahme einer unsymmetrischen Anordnung der N-Atome, mit den Abständen $N - N = 1{,}10$ Å und $N - N = 1{,}26$ Å. Diese Anordnung ist in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Werten, die Knaggs[3]) für die anhängende $N - N - N$-Gruppe bei Cyanursäuretriazid[4]) und Brockway und Pauling[5]) bei Methylazid gefunden hatten.

Molybdän(VI)-oxyd, MoO_3.

R. Uyeda, *Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals. II. Molybdenum oxide deposited on molybdenite by sublimation of MoO_3 in vacuum.* Proc. physico-math. Soc. Japan **21** (1939) 517—523.

MoO_3 wird im Vakuum auf MoS_2 (Spaltfläche), sowie polierte Oberflächen von Au, Ni und Cu aufgedampft, wobei die Unterlagen verschiedene Tempera-

[1]) S. B. Hendricks; L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **47** (1925) 2904. SB I, 288. [2]) SB I, 271, 276.

[3]) J. E. Knaggs, Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 576; J. chem. Physics **3** (1935) 241. SB III, 801. [4]) SB III, 688.

[5]) L. O. Brockway, L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **19** (1933), 860. SB III, 712.

turen haben (20—100°; 100—350°, 350—490°). Dabei werden verschiedene Elektronen-Beugungsbilder erhalten, die z. T. gar nicht, z. T. nur etwas schwierig gedeutet werden können.

Von 20—100° werden nur diffuse Ringe erhalten, die vielleicht auch von Verunreinigungen durch Fett herrühren können. Zwischen 100° und 350° ergeben sich Interferenzbilder, die für MoS_2-Unterlage als von MoO_3 herrührend gedeutet werden, wobei die Kristallite mit der Hauptachse senkrecht zur Unterlage orientiert sind. Bei Gold und Nickel ist die Orientierung nicht so scharf. Auch macht die Indizierung an einigen Stellen, wo der zweite Index auftritt, Schwierigkeiten. Für Temperaturen von 350—490° werden auf Molybdänit Kreuzgitterspektren erhalten, die von Einkristallen von MoO_2 herrühren. Eine Gruppe von strukturfremden Punkten deutet eine Überstruktur an. Auf Gold und Nickel ergeben sich im gleichen Temperaturintervall Ringe, die mikrokristalline Struktur von MoO_2 in statistischer Unordnung anzeigen. Bei Kupfer ergibt sich dasselbe im Temperaturintervall von 100—490°. Strukturfremde überzählige Ringe rühren offenbar von Verunreinigungen her.

Vanadiumsilicid, V_3Si.

H. J. Wallbaum, *Über das Vanadiumsilicid, V_3Si.* Z. Metallkde. **31** (1939) 362.

Substanz: Eine Legierung von 75 Atom% *V* und 25 Atom% *Si* wird im Sinterkorundtiegel unter Argon im Tammannofen erschmolzen.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahme mit *CuK*-Strahlung, unter Verwendung von *NaCl* als Eichsubstanz.

Ergebnisse: Kubische Zelle mit: $a = 4{,}712$ Å $\pm$ 0,003. Aus $\sigma_{exp} = 5{,}67$ folgt $Z = 2$. Wahrscheinlichste Raumgruppe ist O_h^3 — $P\,m\,3\,n$, und die Struktur die des β-Wolfram (A 15-Typ)[1]).

Punktlagen: 2 *Si* in (*a*) 0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$;
6 *V* in (*c*) $\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$.

s. Nachtrag zum A 15-Typ.

Ni_3Ti.

F. Laves und H. J. Wallbaum, *Die Kristallstruktur von Ni_3Ti und Si_2Ti* (zwei neue Typen). Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 78—93.

Substanz und makroskopische Eigenschaften: Die Legierung Ni_3Ti wird in Tiegeln aus Pythagorasmasse unter Argon erschmolzen. Sie hat den Schmp. 1378°, und umfaßt nur einen kleinen Homogenitätsbereich von 2 Gewichtsprozent. Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit bilden sich hexagonale Tafeln (2°/sec) oder hexagonale Säulen (0,6°/sec) aus, die jedoch die gleichen Röntgenogramme ergeben.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkaufnahmen um [001] und um die Normale zu einer Prismenfläche, Weißenberg-Äquator-Aufnahmen, sowie Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Hexagonale Zelle, mit: $c = 8{,}304$ Å und $a' = 2{,}548$ Å. $c : a' = 3{,}259 = 2 \cdot 1{,}63$. Doch verlangen zwei weitere schwache, bei der Weißenberg-

[1]) SB II, 6.

Aufnahme auftretende Reflexe die Verdoppelung der a-Achse. Aus der pyknometrisch bestimmten Dichte $\sigma_{exp} = 7{,}80$ folgt $Z = 1$ für die kleine Zelle, $Z = 4$ für die große Zelle.

Raumgruppe: $D_{6h}^4 - C\,6/m\,m\,c$ (große Zelle).

Punktlagen: Es befinden sich:
2 *Ti* I in (*a*): (0 0 0) (0 0 $\frac{1}{2}$);
2 *Ti* II in (*c*): ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$) ($\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{4}$);
6 *Ni* I in (*g*): $\frac{1}{2}$ 0 0, 0 $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$;
6 *Ni* II in (*h*): $x\ 2x\ \frac{1}{4}$; $2\bar{x}\ \bar{x}\ \frac{1}{4}$; $x\ \bar{x}\ \frac{1}{4}$, $x\ 2\bar{x}\ \frac{3}{4}$; $2x\ x\ \frac{3}{4}$; $\bar{x}\ x\ \frac{3}{4}$,
mit: $x = -\frac{1}{6}$.

Bauprinzipien und Abstände s. bei DO_{24}-Typ.

Herleitung: Die genauen Gitterabstände werden aus Pulveraufnahmen mit *NaCl* als Eichsubstanz ermittelt. — Es finden sich die (0 0 l)-Reflexe nur für $l \equiv 0 \pmod 4$, so daß zu folgern ist, daß sich gleichbesetzte Schichten im Abstand von $\frac{c}{4}$ folgen, in denen das Verhältnis $Ni : Ti = 3 : 1$ sein muß. Die aus Symmetriegründen allein möglichen Anordnungsfälle (sechs) werden einzeln durchdiskutiert und die sich ergebenden Intensitäten errechnet, soweit nicht von vornherein andere Hindernisse bestehen. Nur die angegebene Lage befriedigt die gefundenen Intensitäten.

Kupferphosphide, Cu_3P, CuP_2.

H. Haraldsen, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 87. Über die Phosphide des Kupfers.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 337—354.

Substanz: Von den zahlreichen, in der Literatur auftauchenden Kupfer-Phosphorverbindungen können nur die beiden Cu_3P und CuP_2 bestätigt werden.

Die Herstellung der ersteren Verbindung erfolgt, indem die berechneten Mengen Kupfer und roter Phosphor in einem abgeschlossenen Supremaxglasröhrchen hoch erhitzt werden. Die zweite wird aus der ersten erhalten, indem die erforderliche Menge Phosphor hinzugefügt und weiter erhitzt wird. Ein drittes, noch phosphorreicheres Präparat erweist sich als feste Lösung des Phosphors in CuP_2.

Das Pulverdiagramm des CuP_2 ist sehr linienreich und wird nicht analysiert.

Die Verbindung Cu_3P ist bereits von Steenberg[1]) erforscht. Die von Haraldsen gefundenen Gitterkonstanten weichen wenig von denen Steenbergs ab: $a = 6{,}942$ Å (7,070 Å); $c = 7{,}098$ Å (7,135 Å); $c : a = 1{,}022$ (1,008). Hier werden jedoch Reflexe der Indizes (h 0 l) für l = ungerade aufgefunden (z. B. (205)), auf deren Auslöschung Steenberg seine Struktur aufgebaut hat. Auch weisen die beobachteten Intensitäten Abweichungen gegenüber den von Steenberg angegebenen auf. Allenfalls müssen die von Steenberg errechneten Parameter etwas modifiziert werden. Die pyknometrische Dichtebestimmung führt auf $\sigma_{pyk} = 7{,}15$ gegen $\sigma_x = 7{,}41$.

[1]) B. Steenberg, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A. 12 (1938) Nr. 26. s. SB VI, DO_{21}-Typ, S. 7 und S. 65.

$ZrAl_3$.

G. Brauer, *Über die Kristallstruktur von $TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$ und $ZrAl_3$.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 1—22. Naturwiss. **26** (1938) 710.

Substanz: Ausgangsmaterialien sind Reinstaluminium und durch Umkristallisieren gereinigtes, wasserfreies Kaliumzirkonfluorid, K_2ZrF_6 (de Haën). Die Schmelze wird auf 1170° erhitzt und mit einer Geschwindigkeit von 25° pro Stunde abgekühlt. Diese Vorlegierung zeigt im Röntgenbild die gesättigte $ZrAl$-Phase mit den Gitterkonstanten 4,041 Å und die Verbindung $ZrAl_3$. Durch 1 *n*-Natronlauge wird die Verbindung isoliert. Glänzende luftbeständige Kristalle, vierseitig prismatische Tafeln, mit Dicken bis zu 0,5 mm und Kantenlängen bis zu 4 mm. Die Analyse ergibt 53,4% *Zr*, errechnet wird für $ZrAl_3$ 53,0%.

Röntgenmethoden: Schichtlinienaufnahmen um die Prismenkante, sowie die Normalen zu den Prismenflächen. Weißenberg-Aufnahmen um [001], die Prismenkante, Äquator sowie 1. bis 5. Schichtlinie, ferner um [100], Äquator und 1. Schichtlinie, CuK_α-Strahlung. Auch Laue-Aufnahmen parallel [001].

Zelle: Die Schichtlinienaufnahmen erweisen eine tetragonale Zelle, mit: $a = 4{,}005$ Å; $c = 17{,}285$ Å; $c : a = 4.316$. $Z = 4$ (16 Atome). $\sigma_x = 4{,}11$, übereinstimmend mit σ_{pykn}.

Raumgruppe: Die Laue-Aufnahme ergibt D_{4h} — $4/m\,m\,m$. Der Elementarkörper ist allseitig flächenzentriert (nur Reflexe mit $(h + k + l = 2n)$. Aus der Zahl der möglichen Raumgruppen wird die der höchsten Symmetrie gewählt: D_{4h}^{17} — $I\,4/m\,m\,m$.

Punktlagen und Parameter, sowie *Bauprinzipien* s. bei DO_{23}-Typ.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt durch Diskussion der nach den Zähligkeiten möglichen Lagen zusammen mit Raumbedarfsbetrachtungen. Die beiden Parameter werden durch systematisches Variieren an Hand des Vergleichs zwischen errechneten und beobachteten Intensitäten bestimmt.

$TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$.

G. Brauer, *Über die Kristallstruktur von $TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$ und $ZrAl_3$.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 1—22. Naturwiss. **26** (1938) 710.

Substanz: Eine Vorlegierung von *Ti* — *Al* wird durch Zusammenschmelzen von entwässertem K_2TiF_6 (Kahlbaum) mit *Al* (Reinheitsgrad 99,99%) in einem Sintertonerdetiegel bei 1200° erhalten. Diese wird langsam abgekühlt (40° pro Stunde) und zeigt die Linien des mit Titan gesättigten Aluminiums und die Linien des $TiAl_3$. Da sonst keine Linien bemerkbar sind, wird geschlossen, daß $TiAl_3$ die aluminiumreichste intermediäre Kristallart des Systems ist. Die Verbindung $TiAl_3$ wird mit kalter 1 *n*-Natronlauge von Aluminium befreit. Sie bildet rechtwinklig prismatische dünne Blättchen, teils aber auch Körnchen unbestimmter Gestalt. Die chemische Analyse ergibt 37,5% *Ti*, während für $TiAl_3$ 37,3% erwartet werden. Die Legierung wird zu feinem Pulver zerrieben und 4 Stunden im Vakuum auf 280° erhitzt.

Die Niob- und Tantallegierungen werden entsprechend durch Zusammenschmelzen mit Kaliumniobfluorid bzw. Kaliumtantalfluorid erhalten. Es zeigt sich, daß zwischen dem Gebiet der aluminiumreichen Mischkristalle und den

Verbindungen $NbAl_3$ bzw. $TaAl_3$ bei tiefer Temperatur keine weitere Kristallart anzunehmen ist. Die Verbindungen werden durch 1 *n*-Salzsäure isoliert und zeigen Kristalle von vorwiegend langgestreckter prismatischer Gestalt, durch Pyramiden anderer Stellung oder die Basis abgeschlossen. Dicke bis zu 0,5 mm, Länge 3 mm. Sie werden fein pulverisiert und einer Vakuumerhitzung von 300—350° unterworfen.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Die drei Legierungen sind isomorph und haben eine tetragonale Zelle:

	a	c	$c:a$	σ_x	σ_{pykn}
$TiAl_3$	5,425 Å	8,579 Å	1,581	3,37	3,31
$NbAl_3$	5,427 Å	8,584 Å	1,582	4,54	4,52
$TaAl_3$	5,422 Å	8,536 Å	1,574	6,90	6,73

Eine ternäre Legierung $(Nb,Ta)Al_3$ hat die gleiche Struktur[1]). Aus den pyknometrisch bestimmten Dichten: $\sigma_{TiAl_3} = 3{,}31$; $\sigma_{NbAl_3} = 4{,}52$; $\sigma_{TaAl_3} = 6{,}73$ ergibt sich die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Atome zu 16.

Raumgruppe: Die Symmetrieklasse ist $D_{4h} - 4/m\,m\,m$. Die Anordnung der Atome läßt eine größere Reihe von Raumgruppen zu, aus denen die höchstsymmetrische $D_{4h}^{17} - F\,4/m\,m\,m$ gewählt wird.

Punktlagen: Die Punktlagen sind die des DO_3-Typ (Wismuttrifluorid, BiF_3, s. SB II, 22). Die Struktur wurde früher (SB II,763) als Verzerrung dieses Typs bezeichnet. S. jetzt unter DO_{22}-Typ.

Herleitung: Die schon früher angegebene Struktur wird durch Intensitätenberechnung für alle drei Verbindungen nachgeprüft und bestätigt.

Oxyde der seltenen Erden, Me_2O_3. ($Me = Nd; Sm; Eu; Gd; Tb; Dy; Er; Tm; Yb; Cp$).

H. Bommer, *Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle.* Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 273—280.

Substanz: Die Substanzen weisen einen extrem hohen Reinheitsgrad auf, dessen Nachprüfung in einer Tabelle aufgezeigt wird.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Cu*- und *Co*-Strahlung. Verwendung von *KCl* und *NaCl* als Eichsubstanz.

Ergebnisse: Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle und in dem wiedergegebenen Kurvenzug veranschaulicht. Es handelt sich bei allen Oxyden um Strukturen nach dem kubischen $D\,5_3$-(Mn_2O_3-)Typ[2]).

---

[1]) Die Legierung $TiAl_3$ ist bereits von W. L. Fink, H. R. van Horn, P. M. Budge, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engr. Inst. Met. Div. **1931**, 421—439, Techn. Publ. Nr. 393 (1931) untersucht (s. SB II, 762) und mit dem gleichen Ergebnis. Dieses ist aber nicht als besonderer Typ gewertet worden. Das wird in diesem SB VII unter DO_{22} nachgeholt.

[2]) s. SB II, 38.

Me	*a* in Å	
La	(11,4)	(Messung von Löhberg[1])
Ce	(11,15)	(Wegen Zumischung des betreffenden Dioxyds sind diese
Pr	$(11,11_6)$	Zahlen unzuverlässig)
Nd	$11,05_0$	
Sm	$10,89_3$	
Eu	$10,84_2$	
Gd	$10,79_7$	
Tb	10,69	
Dy	$10,62_9$	
Er	$10,50_5$	
Tm	$10,45_5$	
Yb	$10,40_8$	
Cp	$10,37_5$	

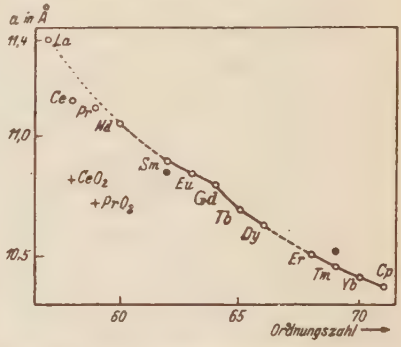


Fig. 37. Gitterkonsta der ntenOxyde der seltenen Erden. Gang mit der Ordnungszahl.

Aus den Kurvenzügen oberhalb und unterhalb Gadolinium ist zu erkennen, daß sie beim Gadolinium selbst etwas spitz zusammenstoßen. Die gleiche Besonderheit weisen entsprechende Kurven auf, die für andere physikochemische Eigenschaften der seltenen Erden gezogen sind [Basizitäten der Hydroxyde, Entladungsarbeiten der dreiwertigen Ionen u. a. m. (Klemm)]. Auch der Gang der Gitterkonstanten der *C*-Formen der Oxyde stützt also die von Klemm vertretene Anschauung und Systematik der seltenen Erden betreffend die Stabilität der Elektronenkonfiguration bei diesen.

Eisen(III)-Oxyd, γ - Fe_2O_3.

1. Th. Schoon und R. Haul, *Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen.* Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 109—126.

Durch Zersetzung von Eisencarbonyl in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen werden γ-Fe_2O_3-Teilchen verschiedener Größe hergestellt. Ihre Teilchengröße wird aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen auf analoge Weise und mit den gleichen rechnerischen Unterlagen durchgeführt, wie dies bereits für Aufnahmen mit Röntgenstrahlen geschehen ist, wobei die diesbezüglichen theoretischen Grundlagen ausführlich erörtert werden. Die Elektronenbestrahlung bietet bei sehr kleinen Teilchen Vorteile vor der Röntgenbestrahlung; und ist im Bereiche von 70 Å bis 10 Å brauchbar. Die gleichzeitige Aufnahme eines Standardpräparates ohne Linienverbreiterung ist jedoch notwendig.

Die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Entstehungstemperatur gibt die folgende Tabelle, in die jedoch nur die nach einer Berechnungsmethode angegebene Lineardimension aufgenommen ist:

[1]) K. Löhberg, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 402. SB III, 342.

T(°C)	ε (in Å)	T(°C)	ε (in Å)
735	70,6	395	18,6
675	47,5	200	15,6
595	30,0	20	16,3
500	23,2		

(Graphische Wiedergabe in der Originalarbeit). Die bei niedrigen Temperaturen gebildeten Keime wachsen offenbar nicht weiter an, es sind die kleinsten stabilen Keime selbst, die von 400° ab als Zentren bei der Vergrößerung der Teilchen wirksam sind. — Die Keime enthalten acht Elementarzellen, wenn die Gitterkonstante mit 8,32 Å angesetzt wird. Diese Zahl ist aber noch strittig, es kommt auch die doppelte Länge in Frage, dann wären die Keime nur eine Elementarzelle groß (s. hierzu das nachfolgende Referat).

2. R. Haul und Th. Schoon, *Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyds γ-Fe_2O_3.* Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 216—226.

Eingangs nehmen die Verfasser zu den verschiedenen Anschauungen über die γ-Fe_2O_3-Struktur Stellung. Die Substanz wird (1) aus Fe_3O_4 durch Oxydation hergestellt, (2) aus dem Eisenlichtbogen, (3) aus Eisenpentacarbonyl. — Mit Elektronenstrahlen (Durchleuchtung) und Röntgenstrahlen (*Fe*-Strahlung; Methode von Straumanis und Jevinš[1])) ergeben sich folgende Werte der kubischen Gitterkonstanten:

(1) $a = 8{,}316 \pm 0{,}004$ Å,
(2) $a = 8{,}333 \pm 0{,}004$ Å,
(3) $a = 8{,}3$ Å.

Damit wird der niedrige Wert 8,32 Å von Hägg[2]) bestätigt.

Dagegen wird die Linie (111), die Hägg nicht aufgefunden hatte, deutlich festgestellt, und außerdem noch andere Linien mit gemischten Indizes ((110), (210) (211) u. a.), die nicht vorkommen dürften, wenn die flächenzentrierte Struktur richtig wäre. Daher werden die Raumgruppen $O^6 - P\,4_3\,3$; $O^7 - P\,4_1 3$; $T^4 - P\,2_1\,3$ und $O^2 - P\,4_2\,3$ diskutiert, die aber, mit Ausnahme von $T^4 - P\,2_1\,3$, abgelehnt werden. Diese Raumgruppe ergibt, bis auf eine Unstimmigkeit, den Intensitätenverlauf für ungemischte Indizes befriedigend wieder, es können aber, bei Flächenzentrierung, auch gemischte Indizes auftreten. Auch die Möglichkeit einer größeren, etwa doppelten Würfelkante wird erwogen.

3. R. Haul und Th. Schoon, *Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Elementarbereiche des Ferromagnetismus.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 663—671.

Die Eisen(III)-Oxyd-Aerosole, die in mikrokristallinen Aggregaten aus Eisencarbonyl hergestellt und deren Größe in einer vorangegangenen Arbeit (s. d. Referat 1) aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen erschlossen worden war, werden bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Dabei wird die Suszeptibilität nach der Cylindermethode gemessen. Diese

[1]) M. Straumanis und A. Jevinš, Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin, Springer 1940.

[2]) G. Hägg, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. SB III, 345.

wächst anfänglich in geringem Maße bis zu einer Größe der gittermäßig geordneten Kristallbereiche von 30 bis 40 Å, um alsdann um Zehnerpotenzen anzusteigen, wie dies für ferromagnetische Stoffe kennzeichnend ist. Die genannte Kristallitgröße stellt also für das kubische ferromagnetische γ-Fe_2O_3 die untere Grenze der spontan und homogen magnetisierten Weißschen Elementarbereiche dar.

Eisen(III)-oxyd, δ-Fe_2O_3.

O. Glemser und E. Gwinner, *Über eine neue, ferromagnetische Modifikation des Eisen(III)-Oxyds.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 161—166.

Im Schrifttum[1]) finden sich mehrfach Hinweise auf ein weiteres, neben dem hexagonalen α — Fe_2O_3 und dem kubischen, ferromagnetischen γ — Fe_2O_3 existierendes Oxyd gleicher Zusammensetzung.

Die Verfasser stellen nun nach den Angaben von Chevalier[2]) und Hilpert[3]) ein solches Produkt her, indem sie Ferrosalzlösungen (Sulfat oder Chlorid) in alkalischer Lösung mit *NaOH* und H_2O_2 oder Ammoniumpersulfat oxydieren. Es entsteht ein tiefbraunes Produkt, das schon bei kurzem Erhitzen auf 100° seinen Ferromagnetismus verliert.

Die mit gefilterter (oder monochromatisierter) *Fe*-Strahlung erhaltenen Pulveraufnahmen lassen sich hexagonal indizieren, mit: $a = 5{,}09$ Å; $c = 4{,}41$ Å; $c : a = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3}$. Es treten nur Reflexe mit $h - k = 3n$ auf. Mit $Z = 2$ ergibt sich die Dichte $\sigma_x = 5{,}32$, die allerdings nicht unerheblich von der experimentellen Dichte $\sigma_{pyk} = 4{,}7$ abweicht.

Die Verfasser halten die Existenz des neuen Oxydes durch den Röntgenbefund und das besondere Herstellungsverfahren für gesichert und schlagen die Bezeichnung δ-Fe_2O_3 vor.

System Bi_2O_3 — PbO.

L. G. Sillén and B. Aurivillius, *Oxide phases with a defect oxygen lattice.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 483—495. — Naturwiss. **27** (1939) 388—389.

Die Verfasser zeigen bei dem behandelten System (und dem des nächsten Referates, Bi_2O_3 — SrO) ein Gitter auf, bei dem, je nach der Zusammensetzung, Leerstellen der Anionenplätze auftreten. Im Gegensatz dazu bleibt in zahlreichen Fällen, besonders bei den Silicaten, das Anionengerüst unversehrt, wenn die Zahl der Kationen sich verringert.

Substanz: Abgewogene Mengen beider Oxyde werden im Silbertiegel bei 900° verschmolzen und vermischt, und dann auf eine kalte Kupferplatte ausgegossen, alsdann für Pulveraufnahmen zerkleinert. Es gelingt auch, Einzelkristalle — Plättchen von einigen Zehntelmillimetern — zu erhalten.

Röntgenmethoden: Laue-, Drehkristall-, Weißenberg- und Pulver-Aufnahmen, diese mit *Cr* K_α-Strahlung.

---

[1]) s. die Originalarbeit.

[2]) R. Chevalier, C. R. Acad. Sci. Paris **184** (1927) 674.

[3]) S. Hilpert, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1440.

Zelle: In dem in Betracht kommenden Mischungsgebiet findet sich eine tetragonale Phase mit veränderlichen Gitterkonstanten. In der folgenden Tabelle ist der prozentische Anteil der Bleiatome von der Gesamtzahl der Kationen angegeben.

% *Pb*	*a* in Å	*c* in Å	V in Å^3	σ_{exp}
33	4,05	4,90	80,6	9,33
40	4,03	5,00	81,1	9,32
50	3,98	5,15	81,5	9,29
53	3,96	5,19	81,6	
100	3,98	5,01	79,4	

Raumgruppe und Ergebnisse: Die Laue-Symmetrie wird zu D_{4h} — $4/m\,m\,m$ gefunden. Ferner kann aus den Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen eine Überstruktur mit Versechsfachung der *a*-Achse bei gleichbleibender *c*-Achse erschlossen werden.

Systematische Auslöschungen finden sich nicht, so daß eine größere Zahl von tetragonalen Raumgruppen in Betracht kommen. Als das Endergebnis einer längeren Diskussion, die sich auf Zähligkeiten, Atomradien und anderes stützt, wird für die „Voll-Struktur", bei der also alle Sauerstoffplätze besetzt sind, die Raumgruppe D^7_{4h} — $P\,4/n\,m\,m$ mit folgenden Atomlagen angenommen:

2 *Me* (*Pb* oder *Bi*) in (*c*): $0\,\frac{1}{2}\,z$; $\frac{1}{2}\,0\,\bar{z}$;
2 *O* I in (*a*): 0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$;
2 *O* II in (*c*).

Die Anordnung der Metallionen kann als deformiertes flächenzentriertes Gitter bezeichnet werden. Die Parameter sind: $z_{OII} = 0{,}66$; $z_{Me} = 0{,}22$ für 33% *Pb*, und 0,21 für 50% *Pb*. Für den ersten Fall, 33%, sind die Abstände: *Me*—*O* I = 2,22 Å; *Me* — *O* II = 2,27 und 2,63 Å; *O* I — *O* I = 2,86 Å; O I — *O* II = 2,55 Å, für den zweiten Fall: *Me* — *O* I = 2,26 Å; *Me* — *O* II = 2,32 und 2,83; *O* I — *O* I = 2,82 Å; *O* I — *O* II = 2,65 Å.

Die Beschreibung und die Figur beziehen sich auf die einfache Zelle, nicht auf die Überstruktur, die nicht weiter verfolgt wird.

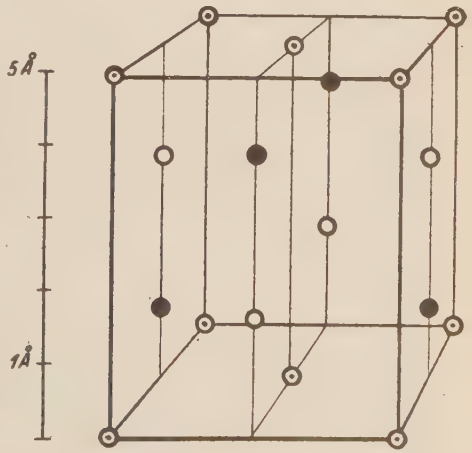


Fig. 38. Mischkristall Bi_2O_3 — *PbO*.

Bemerkungen: Es ist zu bemerken, daß die beiden für das reine *PbO* vorgeschlagenen Strukturen des *B* 10[1])- und *B* 11[2])-Typs Beziehungen zu der hier beschriebenen Struktur haben. Die Raumgruppe D_{4h}^7 — *P* 4/*n m m* ist allen gemeinsam, und die für Besetzung in Betracht kommenden Punktlagen ((*a*) und (*c*)) sind die gleichen. Dennoch findet nicht etwa ein kontinuierlicher Übergang in das *PbO*-Gitter statt. Dies zeigen schon die Gitterkonstanten (s. die Tabelle). Das beschriebene Gitter, dessen Sauerstoffstellen also je nach dem Prozentsatz des zweiwertigen Metallions an Stelle des dreiwertigen unbesetzt sind, kann nur für den Bereich 29 bis 53% beansprucht werden. Und zwar ist anzunehmen, daß von der Entblößung sowohl die „*NaCl*"-Lagen (*c*), als auch die „CaF_2"-Lagen (*a*) erfaßt werden, in statistischer Unregelmäßigkeit. In diesem Fall ist also das Gerüst der Kationen der stabile Strukturanteil, in welchen die Anionen unregelmäßig eingestreut sind. — Der Vergleich der Intensitäten, die auf Grund dieser Annahme errechnet sind, wie auch der berechneten und gefundenen Dichten, erhärtet die Vorstellung.

System Bi_2O_3 — *SrO*.

L. G. Sillén and B. Aurivillius, *Oxide phases with a defect oxygen lattice*. Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 483—495. — Naturwiss. **27** (1939) 388—389.

Das System Bi_2O_3 — *SrO* wird zusammen mit dem System Bi_2O_3 — *PbO* in derselben Arbeit untersucht, weil erwartet wurde, daß das Sr^{++}-Ion, als von gleicher Größe, wie das Pb^{++}-Ion, die analoge Struktur ergeben würde. Dies wird zwar nicht gefunden, doch ist insoweit Analogie vorhanden, als auch hier das Gerüst der Metallionen in dem in Betracht kommenden Bereich, nämlich 14—26% *Sr*, erhalten bleibt, während die Plätze der Sauerstoffatome Leerstellen aufweisen (s. vorstehendes Referat Bi_2O_3 — *PbO*).

Substanz: Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der Oxyde im Silbertiegel bei 900°, nach 15—20 Minuten und guter Durchmischung Ausgießen auf eine kalte Kupferplatte, Zerkleinerung für Zwecke der Pulveraufnahmen, Rekristallisation während 30 Minuten bei 400°. Für Einkristallaufnahmen werden kleine Plättchen von einigen Zehntelmillimetern ausgesondert.

Röntgenmethoden: Laue-, Drehkristall-, Weißenberg- und Pulveraufnahmen, mit CrK_α-Strahlung.

Zelle: Die Laue-Aufnahme beweist die Symmetrie D_{3d} — $\bar{3}$ *m*. Es ergibt sich ein rhomboedrisches Gitter mit: $a = 9{,}6$ — $9{,}8$ Å; $\alpha = 23°\,8'$ — $23°\,4'$, oder, in hexagonaler Darstellung: $a = 3{,}97$ Å; $c = 28{,}1$ — $28{,}6$ Å. Die Tabelle (Prozentangabe in Teilen der Gesamtkationenzahl) zeigt die Konstanz der *a*-Achse und den Gang der *c*-Achse im untersuchten Bereich.

[1]) SB I, 89. — G. R. Dickinson, J. B. Friauf, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2457. SB I, 121.

[2]) SB I, 94. G. R. Levi, Nuovo Cimento **1** (1924) 335. SB I, 121. s. jedoch G. R. Levi, E. G. Natta, Nuovo Cimento **3** (1926) Heft 3. SB I, 122.

% *Sr*	*a* in Å	*c* in Å	V in Å³	σ_{exp}
14	3,97	28,06	383	
14,6	3,97	28,13	384	8,09
19,6	3,97	28,35	387	7,80
25	3,97	28,51	389	7,45
26	3,97	28,59	390	

Übergitterlinien können nicht entdeckt werden. Das rhomboedrische Gitter ist einfach primitiv.

Auch hier läßt sich der Gang der Dichte mit der Grundannahme vereinbaren, daß die Kationenplätze besetzt, aber ein Teil der Anionenplätze unbesetzt ist.

Auslöschungen und Raumgruppe: Andere Auslöschungen als die rhomboederbedingten werden nicht gefunden, es stehen somit $C_{3v}^5 - R\,3\,m$; $D_3^7 - R\,32$ und $D_{3d}^5 - R\,\bar{3}\,m$ zur Auswahl.

Punktlagen und Ergebnisse: Als Ergebnis der sich auf die Zähligkeiten, Verteilung der Atome längs der hexagonalen Achse in bezug auf den Raumbedarf und die durch Probieren ermittelte beste Intensitätsübereinstimmung erstreckenden Diskussion wird folgende Struktur mit den folgenden Parametern vorgeschlagen: Raumgruppe: $D_{3d}^5 - R\,\bar{3}\,m$.

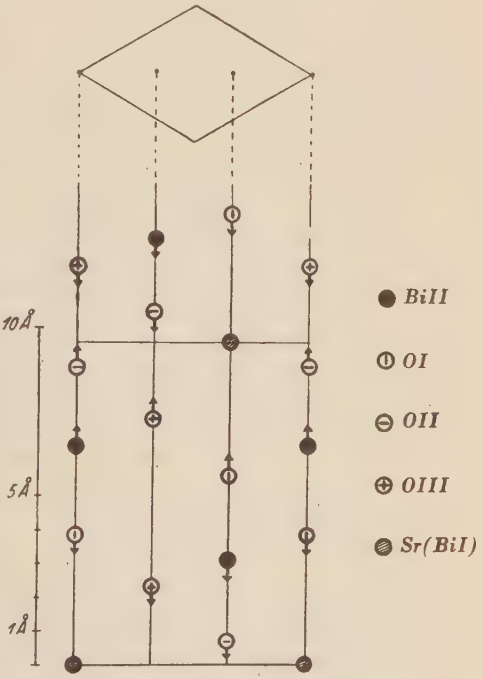


Fig. 39. Mischkristall $Bi_2O_3 - SrO$. — Schnitt durch die (110)-Ebene, unteres Drittel.

3 *Sr* oder *Bi* I in (*a*): 0 0 0; $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}$.
6 *Bi* II in (*c*): 0 0 *z*; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} + z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} + z$; 0 0 $\bar{z}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} - z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} - z$, mit $z_{Bi\,II} = 0{,}226\ (\cong \frac{2}{9})$;
6 *O* I in (*c*), mit $z_{O\,I} = 0{,}135\ (\cong \frac{5}{36})$;
6 *O* II in (*c*), mit $z_{O\,II} = 0{,}308\ (\cong \frac{11}{36})$;
6 *O* III in (*c*), mit $z_{O\,III} = 0{,}413\ (\cong \frac{15}{36})$.

Von den Plätzen der Sauerstoffatome sind bei zunehmendem Ersatz des dreiwertigen durch das zweiwertige Kation eine entsprechende Anzahl dieser „Voll-Struktur" unbesetzt, und zwar in statistischem Durcheinander. Die Parameter sind für das Gemisch mit 26% *Sr* angegeben. — Die Abstände sind: *Sr*(*Bi* I)

$-O$ II = 2,40 Å; Bi II $-O$ I = 2,43 und 2,60 Å; Bi II $-O$ II = 2,35 Å; Bi II $-O$ III = 2,43 Å; O I $-O$ I = 2,90 Å; O I $-O$ III = 2,78 Å; O II—O II = 2,72 Å; O II $-O$ III = 2,76 und 3,01 Å. — Die Figur, der Originalarbeit entstammend, zeigt den Schnitt durch die (110)-Ebene, jedoch nur das untere Drittel. Die Pfeile geben die Verschiebung der Atome von den Ideal-Lagen an ($\frac{2}{9}$; $\frac{5}{36}$; $\frac{11}{36}$; $\frac{15}{36}$). Für die Feststellung des Bereichs der Zusammensetzung, innerhalb dessen diese Struktur herrscht, wird eine spätere Veröffentlichung in Aussicht gestellt.

Russellit, $(Bi, W)_{8-n}O_{12}$.

M. H. Hey and F. A. Bannister, *Russellit, a new British mineral. With a note on the occurrence and the accompanying minerals by A. Russell.* Mineral. Mag. **25** (1939) 42—55[1]).

Substanz: Das Mineral stammt aus der Dinas Castle Wolfram-Grube, St. Columb Major, Cornwall, und besteht aus fahl-gelben Bruchstücken. Es enthält Verunreinigungen und Einschlüsse von Wismut, Wolframit und Bismuthin. Röntgenographische Vorvergleiche zeigen, daß ein einheitliches Mineral vorliegt und kein Gemisch der in Betracht kommenden Oxyde. — Synthetisch wird eine Verbindung der Zusammensetzung $Bi_2(WO_4)_3$ nach der Vorschrift von Zambonini[2]) hergestellt, welche dimorph ist, und zwar mit einer monoklinen Form, die beim Schmelzen (900—1000°) in eine tetragonale Form übergeht (isomorph mit Stolzit, $PbWO_4$). Diese Verbindung ergibt das gleiche Pulverdiagramm, ist jedoch trotzdem nicht ganz identisch mit Russellit (s. w. u.).

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Pulveraufnahmen beider Substanzen mit ungefilterter *Cu*-Strahlung.

Zelle: Die Zellausmaße beider Körper sind die gleichen. Tetragonale Zelle, mit: $a = 5{,}42 \pm 0{,}03$ Å; $c = 11{,}3 \pm 0{,}3$ Å; $c : a = 2{,}084$.

Die Dichten beider Körper sind jedoch verschieden: Mineral: $\sigma_{exp} = 7.35 \pm 0{,}2$, Verbindung: $\sigma_{exp} = 8{,}06 \pm 0{,}1$.

Dem entspricht es, daß die synthetische Verbindung mehr Sauerstoff enthält als das Mineral. Die Lösung dieses Widerspruches wird in der Annahme gefunden, daß die schweren Metallatome beidemal die gleichen Lagen einnehmen, aber der Sauerstoff verschieden in das Gitter eingeht.

Raumgruppe: Als Raumgruppe wird $D_{4h}^{19} - I\,4/a\,m\,d$ angegeben, oder auch $D_{2h}^{12} - I\,\bar{4}\,2\,d$. (Die Auslöschungen sind nicht aufgeführt.) Doch erniedrigen die Sauerstoffatome vermutlich die erstgenannte Symmetrie.

Punktlagen: Die Reflexe deuten auf eine Halbierung der tetragonalen Zelle, wobei die Hälfte nahezu kubische Symmetrie und Flächenzentrierung besitzt. Eine solche Anordnung ist in der Raumgruppe $D_{4h}^{19} - I\,4/a\,m\,d$ möglich, wenn darin die Lage 8 (e) $0\,0\,z$; $0\,0\,\bar{z}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} + z$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} - z$ mit den Wismut- und Wolframatomen statistisch besetzt

[1]) s. SB VI, 75.

[2]) F. Zambonini, Gazz. chim. Ital. **50** (1920) 129, 132.

wird. Intensitätsvergleiche führen auf den Wert 0,23 ± 0,005 für z, doch können nicht alle Punkte dieser Lage besetzt sein.

Für den Sauerstoff, mit 16 Atomen bei dem synthetischen Körper, ist die Lage 16 (f): (0 0 0; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) + ($x\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8}$; $\bar{x}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8}$; $x\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8}$; $\bar{x}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8}$; $\frac{1}{4}\,x\,\frac{7}{8}$; $\frac{1}{4}\,\bar{x}\,\frac{7}{8}$; $\frac{3}{4}\,x\,\frac{7}{8}$; $\frac{3}{4}\,\bar{x}\,\frac{7}{8}$) am wahrscheinlichsten, mit dem Parameter $x_O = 0{,}29$. Damit ist jedes Sauerstoffatom mit 2,40 Å gleichweit von 4 *Bi*- oder *W*-Atomen entfernt. Mit $x_O = 0{,}27$ ergibt sich eine nicht so gleichmäßige und unwahrscheinlichere Lage.

Für das natürliche Mineral mit weniger Sauerstoff kommen zwei Anordnungen in Frage. Entweder sind nicht alle Sauerstofflagen besetzt oder der Sauerstoff nimmt eine achtzählige und eine vierzählige Lage im Elementarkörper ein. Der zweite Fall kann in $D_{4h}^{19} - I\,4/a\,m\,d$ nicht gut verwirklicht werden. In der Raumgruppe: $D_{2d}^{12} - I\,\bar{4}\,2\,d$ (Untergruppe von D_{4h}^{19}) können, bei gleicher Lage 8 (c) für die *Bi*- und *W*-Atome, die Sauerstoffatome vernünftig in 4 (a), (0 0 0, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) + (0 0 0, 0 $\frac{1}{2}\frac{1}{4}$) und 8 (d): (0 0 0, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) + ($x\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8}$; $\bar{x}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8}$; $\frac{3}{4}\,x\,\frac{7}{8}$; $\frac{1}{4}\,\bar{x}\,\frac{7}{8}$) mit $x_O = 0{,}345$ untergebracht werden. Dann hat jedes der Metallatome zwei Sauerstoffnachbarn in 2,29 Å Abstand, einen in 2,60 Å, zwei weitere liegen entfernter in 2,68 Å. Die Sauerstoffatome nähern sich einander bis auf 2,71 Å. Zwischen diesen Strukturvorschlägen kann nicht entschieden werden.

Im Russellit sind also die *Bi*- und *W*-Atome äquivalent. Es sind keine Anzeichen für ein Wolframat mit der Gruppe WO_4 vorhanden. Die Formel wäre eigentlich zu schreiben $(Bi_2,W)O_3$. Für das Mineral ist der Zellinhalt mit $(Bi,\ W)_{8-n}O_{12}$, für die synthetische Verbindung mit $(Bi,\ W)_8\ {}_nO_{16}$ anzugeben.

Antimon(III)-oxyd, Sb_2O_3.

L. H. Germer, *Electron diffraction studies of thin films I. Structure of very thin films.* Physic. Rev. **56** (1939) 58—71.

Die Herstellungstechnik der dünnen Häutchen ist die gleiche, wie sie beim Referat über *Au*, *Pd* . . . usw. beschrieben ist. Es werden Häutchen von 124 Å, 16 Å, 5,7 Å und 2,9 Å Dicke untersucht. Bei dem Film von 16 Å Dicke zeigt sich eine geringe Orientierung der Kristallite, was durch Aufnahmen unter 45° Einfallswinkel festzustellen ist. Auch ist die Interferenzbreite längs der Ringe nicht gleichmäßig. Daraus wird eine mittlere Länge der Kristallite von etwa 50 Å senkrecht und 150 Å parallel zur Trägeroberfläche errechnet. Eine ähnliche Abschätzung der Dimensionen folgt auch aus den anderen Aufnahmen.

Tellurobismutit, Bi_2Te_3.

1. C. Frondel, *Redefinition of tellurobismuthite.* Amer. Mineralogist **24** (1939) Dezemberheft 2 [7] (Vortragsreferat).

Tellurobismutit ist ein besonderes Mineral der Zusammensetzung Bi_2Te_3, keine Abart von Tetradymit, Bi_2Te_2S[1]). Rhomboedrische Achsen, $a = 4{,}43$ Å; $\alpha = 57°\ 11'$. $\sigma_{exp} = 7{,}65$, $\sigma_x = 7{,}66$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (0 0 0 1).

[1]) s. d. folgende Referat 2 und Nachtrag zum *C* 33-Typ.

2. P. W. Lange, *Ein Vergleich zwischen Bi_2Te_3 und Bi_2Te_2S.* Naturwiss. **27** (1939) 133/134.

Es wird von der Verbindung Bi_2Te_3 festgestellt, daß sie dieselbe Raumgruppe $D_{3d}^5 - R\,\bar{3}\,m$ und überhaupt die gleiche Struktur hat, wie Bi_2Te_2S, Tetradymit (C 33-Typ[1]), s. Nachtrag dazu).

Bei einer Mischung der beiden Verbindungen im in Betracht kommenden Gebiet, d. h. zwischen Bi_2Te_3 und Bi_2Te_2S, erscheinen die Strukturen nebeneinander, es findet also kein kontinuierlicher Übergang statt.

„Kristallisiertes Bor", AlB_{12}.

F. Halla und R. Weil, *Röntgenographische Untersuchung von „kristallisiertem Bor".* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 435—450. Naturwiss. **27** (1939) 96[2]).

Von den beiden Formen, dem „diamantförmigen" und dem „graphitartigen" Bor, in denen das „kristallisierte" Bor des Handels vorkommt, wird die letztere Form einer röntgenographischen Untersuchung unterworfen. Ausgangsmaterial ist einerseits ein größerer Regulus von „Cuprobor mit 10% Bor" der Firma Riedel-de Haën AG., der aluminothermisch im hessischen Tiegel (unter Ausschluß von Kohlenstoff) hergestellt war (Probe A), andererseits ein selbst hergestelltes, gleichfalls aluminothermisch (nach dem Verfahren von Biltz) unter Ausschluß von Kupfer gewonnenes Material (Probe B). Es können durch den Verlauf der Untersuchung zwei Modifikationen, I und II, des graphitartigen Bors unterschieden werden, die in dem Produkt beider Proben aufzufinden sind.

I. Modifikation I.

Substanz: Anscheinend hexagonale Blättchen, die goniometrisch vermessen werden können, sich aber als von monokliner Struktur erweisen. Die Dichte wird durch die Schwebemethode zu: $\sigma_{exp} = 2{,}577^{[21]}_{[4]}$ bestimmt.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um [010] (0., 1. und 2. Schichtlinie). Auswertung erfolgt durch Zeichnung des reziproken Gitters.

Zelle: Der unmittelbar daraus folgende Elementarkörper ist monoklin, allseitig flächenzentriert, mit: $a = 8{,}50_5$ Å; $b = 10{,}98$ Å; $c = 9{,}40$ Å; $\beta = 110°\,54'$. Er kann durch entsprechende Achsentransformation $\left(a' = a;\ b' = b;\ c' = \frac{c - a}{2}\right)$ in den einfacheren einseitig flächenzentrierten übergeführt werden: $a' = 8{,}50_5$ Å; $b' = 10{,}98$ Å; $c' = 7{,}37_8$ Å; $\beta' = 143°\,29'$

Raumgruppe: Die systematischen Auslöschungen der Weißenberg-Aufnahmen lassen die Raumgruppe: $C_{2h}^3 - C\,2/m$; $C_2^3 - C\,2$ und $C_s^3 - C\,m$ zu. —

---

[1]) s. SB III,28. — D. Harker, Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 175. SB III, 287.

Bemerkung: Die Verbindung Bi_2Te_2S ist im SB III, 28 wohl irrtümlich unter den C-Substanzen eingruppiert, da sie das Kriterium AB_2 nicht erfüllt.

[2]) Die Ergebnisse der zweitgenannten, aber zeitlich früheren kurzen Mitteilung in den Naturwiss. sind durch die erstaufgeführte, spätere Arbeit offenbar überholt.

Die Zahl der Atome im Elementarkörper beträgt $Z = 52$, wenn das Formelgewicht der (nicht analysierten) Substanz zu 12,06 ($= AlB_{12}$) und die Dichte (nach Biltz) mit 2,54 (statt 2,577) angenommen wird.

II. Modifikation II.

Substanz: Von beiden Proben, *A* und *B*, sind Kriställchen von sehr verschiedenem äußeren Habitus erhältlich, die sich aber röntgenographisch als zur gleichen tetragonalen Modifikation II gehörig erweisen:

a) Dünne hexagonale Blättchen mit Kantenwinkeln von recht genau 120°.

b) oktaedrische Kristalle, Dichte für die aus der Probe *A* stammenden $2{,}660^{[18,2]}_{[4]}$, für die aus *B* etwas kleiner: $\sigma_{exp} = 2{,}547^{[17,2]}_{[4]}$.

c) Einige Kristalle von prismatischem Habitus, $\sigma_{exp} = 2{,}549^{[18]}_{[4]}$.

Die Kristalle aus *A* und *B* weisen die gleichen Daten der goniometrischen Vermessung auf und erweisen sich damit, wie auch hinterher durch die analogen Drehkristallaufnahmen um [001], als identisch. Dies ist hervorzuheben, weil die chemische Analyse recht verschiedene Zusammensetzung ergibt. So weist z. B. eine Analyse aus Probe *A* einen Kupfergehalt von 16,58% und einen Borgehalt von nur 64% auf, wohingegen die aus *B* stammende Analyse bei Kupferfreiheit 81,1% Bor ergibt. Die Vermessung zeigt Pseudokubizität, die Drehkristallaufnahmen verlangen jedoch Tetragonalität.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen um [001] und $[110]_{tetr}$, Weißenberg-Aufnahmen um [001] (Äquator) und $[\bar{1}10]$ (Äquator).

Zelle: Tetragonale Zelle mit: $a = 10{,}28$ Å; $c = 14{,}30$ Å. (Für die pseudokubische Zelle wäre: $a = 14{,}50$ Å; Drehung um 45°).

Auslöschungen und Raumgruppe: (001) tritt nur in 4 *n*-fachen, (100) nur in geraden Ordnungen auf. Das läßt die Raumgruppe: $C_4^6 - I\,4_1$, sowie $D_4^4 - P\,4_1\,2_1$ und $D_4^8 - P\,4_3\,2_1$ zu. — Aus dem Formelgewicht 12,06 für AlB_{12} und der Dichte $\sigma_{exp} = 2{,}577$ ergibt sich $Z = 196$ (Atome), während die Zahl 208 zu erwarten wäre. Danach muß angenommen werden, daß 12 Gitterplätze unbesetzt sind. Zur Erklärung der trotzdem vorhandenen großen Härte wird die außerordentliche Kleinheit des Boratoms herangezogen.

Die weiteren Diskussionen erstrecken sich auf die nicht zu entscheidende Frage, ob die Substanz AlB_{12} eine selbständige intermetallische Phase des Systems oder nur *Al*-haltiger Mischkristall des elementaren Bors ist. Ferner auf die nicht aufzuklärende Erscheinung, daß trotz des Auftretens von Fehlstellen die Dichte gegenüber der aus der Modifikation I errechneten zunimmt. Auch der hohe *Cu*-Gehalt wird erörtert und mit charakteristischen Linien im Pulverdiagramm in Zusammenhang gebracht. — Ein Vergleich der von v. Náray-Szabó[1]) für das „diamantförmige" Bor gefundenen Gitterdimensionen wird gezogen.

Germaniumnitrid, Ge_3N_4.

R. Juza, H. Hahn, *Kristallstruktur des Ge_3N_4*. Naturwiss. **27** (1939) 32.

Die Darstellungs- und Untersuchungsmethoden sind in der kurzen Mitteilung nicht angegeben. Ge_3N_4 kristallisiert rhomboedrisch mit: $a = 8{,}56_5$ Å; $\alpha = 107°\,45'$. $Z = 6$.

[1]) St. v. Náray-Szabó, Z. Kristallogr. (A) **94** (1936) 367. SB IV, 127.

Es besitzt die Phenakit-(Be_2SiO_4)-Struktur[1]). Jedes *Ge*-Atom ist von 4 *N*-Atomen tetraedrisch umgeben.

Thoriumphosphide, Th_3P_4 und ThP[2]).

K. Meisel, *Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 300—312.

Substanz: Die Substanzen stehen in Form feiner Pulver zur Verfügung.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CoK_α-Strahlung.

Zelle: Kubisch innenzentrierte Zelle, mit: $a = 8{,}600 \pm 0{,}002$ Å. Aus $\sigma_{exp} = 8{,}4393$ ergibt sich $Z = 4$, woraus $\sigma_x = 8{,}56$ folgt.

Raumgruppe: Die Raumgruppe ist $T_d^6 - I\,\bar{4}\,3\,d$ (oder auch die Untergruppe $T\,5 - I\,2_1\,3$).

Punktlagen: Die *Th*-Atome befinden sich in der Lage 12 (*a*) oder 12 (*b*), die *P*-Atome in 16 (*c*), mit dem Parameter $^1/_{12}$.

Bauprinzipien: s. bei $D\,7_3$-Typ.

Herleitung: In den raumzentrierten Raumgruppen des kubischen Systems bieten sich 11 verschiedene Unterbringungsmöglichkeiten für die 12 *Th*-Atome. Nur 2 Lagen — eben die Lagen 12 (*a*) und 12 (*b*) von $T_h^6 - I\,\bar{4}\,3\,d$ bzw. $T\,5 - I\,2_1\,3$ — befriedigen die Intensitätsbetrachtungen, die sich auf das Nichtauftreten eine Reihe an sich zulässiger Reflexe erstreckt. Die in $T_h^6 - I\,\bar{4}\,3\,d$ vorhandene 16zählige Lage (*c*) gestattet auch die Unterbringung der 16 *P*-Atome, deren einziger Parameter x durch Intensitätsvergleiche bei einigen charakteristischen Ebenen zu $^1/_{12}$ festgelegt wird.

Weiter wird in derselben Arbeit ein Subphosphid untersucht, dessen Zusammensetzung sich aus der Untersuchung zu ThP ergibt.

Das Pulverdiagramm läßt sich kubisch indizieren mit: $a = 5{,}818 \pm 0{,}002$ Å. Die Zelle erweist sich als flächenzentriert. Aus ihrem Volumen lassen sich mit der Annahme von 1, 2, 3 oder 4 Phosphoratomen theoretische Dichten errechnen, die mit den Dichten der aus der chemischen Analyse gefolgerten Verbindungen ThP_n durch Kurven verglichen werden. Für $n \sim 1$, d. h. für die Verbindung ThP ist Übereinstimmung vorhanden. Von den für ein flächenzentriertes Gitter für eine Verbindung zur Verfügung stehenden Strukturen bleibt allein der $NaCl$-Typ für ThP übrig, da der Zinkblende-Typ durch einfache Intensitätsverfolgung alsbald ausgeschlossen werden kann. Die Aufnahmen und die Intensitätsvergleiche werden an einem Präparat der Zusammensetzung $ThP_{0,7}$ vorgenommen. Es wird nun weiter die stöchiometrische Zusammensetzung einer Überprüfung unterzogen. Möglicherweise bilden nur die stark beugenden *Th*-Atome ein flächenzentriertes Gitter und die *P*-Atome entgehen der Zahl und Lage nach dem röntgenographischen Nachweis. Daher werden auch andere Zusammensetzungen und verschiedene Raumgruppen nachgeprüft. Außer der Kochsalzstruktur von ThP würde auch noch eine Verbindung Th_4P_3 mit der gleichen Struktur, aber einer Lücke für die *P*-Lagen den Intensitätsgang einigermaßen befriedigen. Alle anderen Anordnungen führen zu Widersprüchen

[1]) $S\,1_3$-Typ, SB I, 356 (402). (Dort als $H\,1_3$).

[2]) s. a. E. F. Strotzer, W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 69. SB VI, 76.

Kobaltphosphide, CoP_3, CoP, Co_2P.

W. Biltz und M. Heimbrecht, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 89. Über die Phosphide des Kobalts.* Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 349—360.

Aus Pulveraufnahmen mit *Co*-Strahlung werden, zusammen mit tensionsanalytischen und thermoanalytischen Methoden, im System *Co* — *P* die drei Verbindungen CoP_3, CoP, Co_2P festgestellt und gleichzeitig die Nichtexistenz anderer, im Schrifttum behaupteter Verbindungen. — Das Debye-Bild von CoP_3 stimmt im wesentlichen mit dem des NiP_3 überein[1]). CoP ist schon von Fylking[2]) als rhombisch erkannt, und dem *B* 31 (MnP)-Typ zugeordnet worden. Das Co_2P-Bild ist sehr linienreich und deutlich verschieden von denen des Mn_2P, Fe_2P und Ni_2P. Zahlen sind nicht angegeben.

$Li_{10}Pb_3$.

M. A. Rollier e E. Arreghini, *La fase gamma della lega litio-piombo, $Li_{10}Pb_3$. Stechiometria e struttura.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 470—482.

Substanz: Unter einer Argon-Atmosphäre werden Blei und 12 Gewichtsprozent Lithium zusammengeschmolzen, was die lithiumreichste Bleiverbindung ergibt. Die Dichte wird pyknometrisch mit Xylol zu $\sigma_{[20]} = 4{,}42$ bestimmt.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit ungefilterter *Co*-Strahlung. Es werden mit Kollolith Stäbchen von 0,5 mm Dicke hergestellt. Die Aufnahmen enthalten noch zahlreiche Linien nicht verbundenen Bleis, die sich aber aussondern lassen.

Zelle: Aus den übrigbleibenden Linien — etwa 25 — läßt sich auf eine kubische Zelle mit: $a = 10{,}082$ Å schließen. Mit $\sigma_{exp} = 4{,}42$ folgt $Z = 52$ (Atome).

Raumgruppe und Ergebnisse: Aus der Abwesenheit von systematischen Auslöschungen und in Anlehnung an die Untersuchungen von Pastorello[3]) und Perlitz[4]) im System *Ag* — *Li*, wo gleichfalls eine γ-Phase der Zusammensetzung Ag_3Li_{10} vorhanden ist, wird der Verbindung die Raumgruppe T_d^1—$P\bar{4}3m$ und die stöchiometrische Zusammensetzung $Li_{10}Pb_3$ zugeschrieben. Es wird vermutet, daß die Struktur der des *D* 8_3-Typs[5]) gleicht, was sich durch den endlichen Intensitätenvergleich rechtfertigen läßt. Auch legt das Radienverhältnis $r_{Pb} : r_{Li} = 1{,}108$, welches dem des Cu_9Al_4, nämlich $r_{Al} : r_{Cu} = 1{,}117$ ähnlich ist, diesen Anschluß nahe. Dabei muß allerdings die Verteilung der Atome auf die besetzten Plätze geändert werden.

Punktlagen und Parameter, sowie *Abstände*, siehe beim Nachtrag zum *D* 8_3-Typ.

[1]) W. Biltz, M. Heimbrecht, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 132. SB VI, 174.

[2]) K. E. Fylking, Ark. Kem. Mineral. Geol. **11** (B) Nr. 48 (1934). SB III, 263.

[3]) S. Pastorello, Gazz. chim. Ital. **60** (1930) 493.

[4]) H. Perlitz, Z. Kristallogr. (A) **86** (1933) 155. SB III, 605.

[5]) SB III, 57, Cu_9Al_4. — A. J. Bradley, P. Jones, J. Inst. Metals **51** (1933), 131. SB III, 589.

Die im Schrifttum angegebenen Verbindungen Li_4Pb; Li_7Pb_2 und Li_3Pb konnten nicht bestätigt werden. — Es findet eine erhebliche Kontraktion des Atomvolumens statt, nämlich um 17,12%, gegenüber dem aus dem der reinen Komponenten berechneten.

Anscheinend gelten auch hier, bei einer binären Lithiumverbindung, die beiden Valenz- und die Hume-Rotheryschen Regeln nicht (wie dies von Zintl und Mitarbeitern für binäre Natriumverbindungen gefunden worden ist).

E. Strukturen mit mehr als zwei Atomarten ohne Radikalbildung.

Kaliumkupferbromid, $KCuBr_3$.

A. Silberstein, *Étude cristallographique du bromure double de cuivre et de potassium.* C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 540—542.

Substanz: Aus einem konzentrierten Lösungsgemisch von Kaliumbromid und Kupferbromid scheiden sich monoklin-holoedrische, schwarze, metallisch glänzende Nadeln von 5 cm Länge und 1 mm Dicke aus. Da sie stark hygroskopisch sind, werden sie mit einem Schutzlack (Polystyrol) überzogen und in getrockneter Luft in einer Spezialkammer untersucht.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen parallel der Nadelachse, Dreh- und Weißenberg-Diagramme, Strahlung nicht angegeben.

Zelle: Monokline Zelle, mit: a (Nadelachse) = 4,28 Å; b = 14,43 Å; c = 9,71 Å; $\beta = 108° 23' \pm 10'$. $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: $(h\,k\,l)$ erscheinen in allen Ordnungen. $(h\,0\,0)$, $(0\,k\,0)$ und $(0\,0\,l)$ treten nur in geraden Ordnungen auf. Die Reflexe $(h\,0\,l)$ sind relativ stark für $h + l$ = gerade, dagegen schwach und selten für $h + l$ = ungerade. So wird auf die Raumgruppe C_{2h}^2 — $P\,2_1/m$ geschlossen.

Thiophosphorylfluorid, PSF_3.

D. P. Stevenson and H. Russell, *The molecular structure of sulfuryl fluoride and thiophosphoryl fluoride.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3264—3268.

Die verwendete Substanz stammt von Booth und Cassidy[1]). Sie ergibt bei Durchstrahlung mit Elektronen der Wellenlänge 0,0611 Å ein außergewöhnlich klares Beugungsbild von neun Ringen. Die daraus abgeleitete Atomverteilungskurve läßt sich hinsichtlich der Maxima als von den Abständen $P - F$; $P - S, F - F$ und $S - F$ herrührend deuten. Ein dreiecks-pyramidaler Aufbau des Moleküls mit der Symmetrie C_{3v} — 3 m kann unbedenklich angenommen werden, und mit diesem Modell ergibt sich Übereinstimmung der errechneten und experimentellen Intensitätskurven für folgende Abmessungen: Abstände: $P - F = 1{,}51 \pm 0{,}02$ Å; $P - S = 1{,}85 \pm 0{,}02$ Å; Winkel: $F - P - F = 99{,}5° \pm 2°$; $F - P - S = 118° \pm 2°$.

[1]) H. S. Booth, M. C. Cassidy, Amer. chem. Soc., Meeting September, 1939.

Ammoniumcadmiumchlorid, NH_4CdCl_3; Rubidiumcadmiumchlorid, $RbCdCl_3$.

C. H. Mac Gillavry, H. Nijveld, S. Dierdorp und J. Karsten, *Die Kristallstruktur von NH_4CdCl_3 und $RbCdCl_3$.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 193—200.

Die Arbeit kommt sachlich und auch nahezu zahlenmäßig für NH_4CdCl_3, mit dem $RbCdCl_3$ isomorph ist, zu ganz demselben Ergebnis wie die von Brasseur und Pauling[1]).

Substanz: Äquivalente Mengen der Chloride werden in Lösung zusammengebracht und auskristallisiert.

Röntgenmethoden: Drehdiagramme um die Hauptachsen mit *Cu*- und *Cr*-Strahlung.

Zelle: Rhombische Zelle mit den Dimensionen (in Å):

	a	b	c	$a:b:c$	σ_{exp}	σ_x
NH_4CdCl_3	9,00	14,90	3,96	0,6040 : 1 : 0,2658	2,9	2,92
$RbCdCl_3$	9,01	14,93	4,01	0,6035 : 1 : 0,2686	—	—

Raumgruppe: Die Auslöschungen führen auf D_{2h}^{16} — $Pnam$. $Z = 4$.

Punktlagen und Parameter: Die Atome liegen alle in der Punktlage 4 (*c*): $x\,y\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y\,\frac{3}{4}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\frac{3}{4}$, mit den Parametern:

	x	y	z
Cd	0,164	0,057	0,75
Cl I	0,286	0,208	0,75
Cl II	— 0,021	0,074	0,25
Cl III	0,328	— 0,006	0,25
NH_4	0,075	0,328	0,25

(s. Nachtrag zum *E* 2_4-Typ, S. 19).

Herleitung: Patterson-Projektion auf (001) und Fourier-Synthese mit Projektion auf (001). Für beide Salze wird ein tabellarischer Vergleich der errechneten und beobachteten Intensitäten vorgenommen, der befriedigt.

Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristalle, $KMg(H_2O)_6(Cl, Br)_3$.

K. R. Andreß und O. Saffe, *Röntgenographische Untersuchung der Mischkristallreihe Karnallit-Bromkarnallit.* Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 451—469.

Substanz: Die Kristalle werden aus den Mutterlaugen der entsprechenden Zusammensetzungen von Kaliumhalogenid und Magnesiumhalogenid gewonnen. Wegen ihrer Zerfließlichkeit an der Atmosphäre werden sie bei der Röntgenuntersuchung in Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Zur Untersuchung kommen sehr dünne Nädelchen.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Röntgengoniometeraufnahmen mit *CuK*-Strahlung.

[1]) H. Brasseur, L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2886, SB VI, 79 und *E* 2_4-Typ, SB VI, 13.

Zelle: Tetragonale Zelle, deren Abmessungen aus der folgenden Tabelle, zugleich mit der Dichte und der Zusammensetzung für die 6 untersuchten Mischkristalle zu ersehen sind:

Bezeichn. d. Mischkristalls	Elementarzelle: a-Achse in Å ± 0,004	Elementarzelle: c-Achse in Å ± 0,002	$c - \frac{a}{2}$ in Å	Dichte experimentell	Atomprozent Brom
I	$13{,}51_9$	$6{,}77_5$	$0{,}01_5$	$2{,}011_8$	74,7
II	$13{,}49_9$	$6{,}76_7$	$0{,}01_7$	$1{,}963_8$	66,8
III	$13{,}44_3$	$6{,}74_9$	$0{,}02_7$	$1{,}913_2$	56,7
IV	$13{,}37_0$	$6{,}71_3$	$0{,}02_8$	$1{,}847_2$	43,5
V	$13{,}33_9$	$6{,}69_8$	$0{,}02_9$	$1{,}788_2$	33,7
VI	$13{,}30_2$	$6{,}68_5$	$0{,}03_4$	$1{,}703_0$	20,4

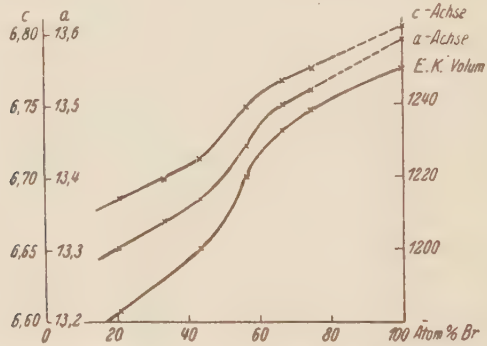


Fig. 40. Gang der Gitterkonstanten und des Elementarkörpervolumens bei Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristallen.

$Z = 4$. Der Gang von a und c und vom Volumen des Elementarkörpers ist in der Figur 40 dargestellt, aus der man die Abweichung vom Vegardschen Gesetz ersieht.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(h\ k\ 0)$ für $h + k =$ ungerade, was für die Raumgruppe $C_{4h}^3 - P\ 4/n$ charakteristisch ist. Jedoch verändert sich die Laue-Symmetrie $C_4 - 4$ bei einem Bromgehalt von 67 Atom% zu $C_{4v} - 4\ m\ m$, was auf die höhersymmetrische Raumgruppe $D_{7h}^4 - P\ 4/n\ m\ m$ hindeutet.

Punktlagen, *Bauprinzipien* und *Abstände* siehe bei $E\ 2_6$-Typ.

Herleitung: Die ungefähre Lage der Atome ergibt sich aus den Forderungen der Raumgruppe zusammen mit den Gründen der Raumerfüllung und der elektrostatischen Ladungsverteilung. Die genauere Bestimmung der Parameter erfolgt für die K^+- und Halogen-Ionen durch Benutzung der Intensitäten der Reflexe höherer Ordnungen, da die Streukraft der Wassermolekeln infolge der Wärmebewegung mit steigendem Glanzwinkel stark absinkt. Die Lage der Wassermolekeln wird unter Anwendung plausibler Annahmen und unter steter Kontrolle durch die Intensitäten vorwiegend niedriger Indizierung ermittelt.

Gewisse Symmetrieschwierigkeiten, die mit der erhöhten Laue-Symmetrie bei 67 Atomprozent Brom eintreten, was sich durch die Intensitätsgleichheit von $(h_i\, k_j\, l)$ und $(h_j\, k_i\, l)$ kenntlich macht, werden durch besondere Diskussion behoben (s. d. Originalarbeit).

Von einigen Salzen analoger Zusammensetzung wird das System und die Elementarkörperkante bestimmt und dabei auch die Raumgruppe des reinen Carnallits anders gefunden als früher durch Leonhardt[1]):

Formel	Elementarkörperkanten in Å			Dichte	z	Bemerkungen
	a	b	c			
$KMg(H_2O)_6Br_3$	13,59$_0$	6,79$_6$	6,80$_2$	2,134	2	schwach monoklin
$RbMg(H_2O)_6Cl_3$	13,30	6,65	6,62	1,79	2	„ „
$NH_4Mg(H_2O)_6Cl_3$	13,30	6,66	6,68	1,46	2	„ „
$KMg(H_2O)_6Cl_3$	9,54	16,02	22,52	1,602	12	Raumgruppe D^4_{2h} — $P\,b\,a\,n$ pseudohexagonal

Die drei erstgenannten Salze haben den halben Elementarkörper, wie der untersuchte Mischkristall, weil die b-Achse rund halb so groß wie die a-Achse ist. Die Ähnlichkeit der Abmessungen läßt jedoch weitgehende Strukturanalogie mit dem Mischkristall vermuten.

Trichlorsilan, $SiHCl_3$, (gasförmig).

M. H. Pirenne, *Untersuchung des Moleküls $SiHCl_3$ mit Röntgeninterferenzen.* Physik. Z. **40** (1939) 145—158[2]). J. chem. Physics **7** (1939) 144—155.

Substanz: Sehr reines $SiHCl_3$ wird als Gas unter 4,5 at und bei 100° in einer besonderen (ausführlich beschriebenen) Streukammer aus nichtrostendem Stahl mit Glimmerfenstern von 50 μ Dicke untersucht. Die Streuintensität ist dreimal stärker als bei Atmosphärendruck.

Röntgenmethoden: Verwendet wird MoK_α-Strahlung, die einer Ott-Röhre entstammt, und an einem Steinsalzkristall monochromatisiert wird. Anwendung von Verstärkerfolien (Kodak „Back"). Mikrophotometrische Intensitätsbestimmung. Korrektionen wegen Polarisation, des strahlenden Volumens, Absorption und Spaltbreite.

Ergebnisse: In der Tabelle sind die Ergebnisse, die sich auf die Abstände Si — Cl und Cl — Cl, sowie den Winkel Cl — Si — Cl erstrecken, mit den durch Elektronenbestrahlung gewonnenen von de Hemptinne und Wouters[3]) sowie Brockway und Beach[4]) zusammengestellt.

---

[1]) J. Leonhardt, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1927** (A) 381; Kali und verwandte Salze **24** (1930) Heft 15—18. SB I, 338 und SB II, 329. L. hatte D^6_{2h} — $P\,b\,n\,n$ gefunden, aber das, wenn auch schwache, Auftreten einiger Reflexe $(h\,0\,l)$ mit ungerader Indexsumme führt auf D^4_{2h} — $P\,b\,a\,n$.

[2]) s. C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 516. SB VI, 81.

[3]) M. de Hemptinne, J. Wouters, Nature **138** (1936) 884; **139** (1937) 928.

[4]) L. O. Brockway, J. Y. Beach, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1836. SB VI, 82.

	Abstand $Cl - Cl$	Abstand $Si - Cl$	Winkel $Cl - Si - Cl$
Pirenne	3,27 ± 0,03 Å	1,98 ± 0,02 Å	111,5° ± 1°
deHemptinne-Wouters	3,39 Å	2,05 Å	111° ±4°
Brockway-Beach	3,29 ± 0,03 Å	2,01 ± 0,03 Å	110° ± 1°

Natriumberylliumfluorid, Na_2BeF_4.

G. S. Zhdanow and N. G. Sevastianov, *X-ray analysis of the crystalline structure of Na_2BeF_4.* C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR **22** (1939) 170.

Substanz: Aus einer wässerigen Lösung von BeF_2 und NaF im Überschuß kristallisieren regelmäßig begrenzte Platten aus. Rhombische Symmetrie.

Röntgenmethoden: Laue- und Drehkristallaufnahmen um [100], [010] und [001].

Zelle: Die Laue-Aufnahmen lassen die Symmetrie D_{2h} — *m m m* erkennen. Die Ausmaße der Zelle sind: $a = 10{,}9$ Å; $b = 6{,}6$ Å; $c = 4{,}9$ Å; $a : b : c \doteq 1{,}65 : 1 : 0{,}74$, in Übereinstimmung mit dem kristallographischen Achsenverhältnis $0{,}8243 : 1 : 0{,}3693$, wenn die *b*-Achse halbiert wird. $\sigma_4^{20} = 2{,}458$ (Anilin) bzw. 2,451 (Äther), woraus $Z = 4$.

Kaliumtetrachlorostannat(IV)-Monohydrat, $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$.

H. Brasseur and A. de Rassenfosse, *The crystal structure of hydrated potassium chlorostannite.* Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 389—395.

Substanz: Die Kristalle werden aus wässeriger Lösung von stöchiometrischen Mengen KCl und $SnCl_2$ durch langsames Verdampfen gewonnen. Man erhält längs der *c*-Achse ausgedehnte, trübe, rhombische Kristalle mit (100), (110) und (101). Die chemische Analyse bestätigt die Zusammensetzung und den Wassergehalt, welcher auch noch durch eine Dehydratationskurve belegt wird.

Röntgenmethoden: Schwenkdiagramme um die drei Achsenrichtungen (30°).

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 8{,}21$ Å; $b = 12{,}05$ Å; $c = 9{,}10$ Å; $a : b : c = 0{,}681 : 1 : 0{,}755$. Die Achsenlängen stimmen mit den von Cox, Shorter und Wardlaw[1]) gemessenen überein. $\sigma_{exp} = 2{,}583$ in Übereinstimmung mit $\sigma_{ltt} = 2{,}514$. Daraus $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(0\ k\ l)$ für ungerades *K*, und $(h\ 0\ l)$ für $h + l =$ ungerade, was eindeutig auf $D_{2h}^{16} - P\,b\,n\,m$ führt (*bei Voraussetzung der Holoedrie*).

Punktlagen und Parameter: siehe bei $E\,3_5$-Typ, desgleichen die *Bauprinzipien*.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt auf Grund einer Patterson-Harker-Projektion auf die *a b*-Ebene. Die genauen Werte der Parameter werden durch Vergleich der beobachteten und berechneten *F*-Werte festgelegt.

[1]) E. G. Cox, A. J. Shorter, W. Wardlaw, Nature **139** (1937) 71. SB V, 98 (Achsenvertauschung).

Kaliumtetrachlorrostannat(IV)-Dihydrat $K_2SnCl_4 \cdot 2\,H_2O$.

H. Brasseur, A. de Rassenfosse, *Structure of the $SnCl_4^{--}$-Group.* Nature **143** (1939) 332—333.

Die Verfasser wenden sich gegen den Schluß von Cox, Shorter und Wardlaw[1]), daß der $SnCl_4^{--}$-Komplex koplanar sein müsse, obwohl sie die gleiche Zelle und Raumgruppe finden, wie die genannten Forscher. Auf Grund eines Fourier-Patterson-Harker- und eines Fourier-Bragg-Diagramms (bildlich nicht mitgeteilt) kommen sie zu dem Schluß, daß die Struktur die gleiche ist, welche Mac Gillavry, de Wilde und Bijvoet für $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$[2]) festgestellt haben. Danach bilden sich Oktaeder-Säulen von $SnCl_6$-Komplexen längs der b-Achse aus. — Die a-, b- und c-Achsen von Cox, Shorter und Wardlaw müssen in b-, c- und a-Achsen kommutiert werden.

Sulfurylfluorid, SO_2F_2 (gasförmig).

D. P. Stevenson and H. Russell, *The molecular structures of sulfuryl fluoride and thiophosphoryl fluoride.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3264—3268.

Betreffs Herstellung und Reinigung des SO_2F_2 wird auf eine zu erwartende Veröffentlichung verwiesen. Die Durchstrahlung mit Elektronen ($\lambda = 0{,}0611$ Å) zeitigt sieben meßbare Maxima, und die daraus abgeleitete Atomverteilungskurve läßt unschwer eine Deutung ihrer Maxima zu. Von vornherein wird, in Anlehnung an das bereits erforschte Sulfurylchlorid[3]), die Symmetrie C_{2v}—$m\,m$ für das Molekül angenommen. Die beste Kurvenübereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung wird erzielt mit folgenden Werten:

Abstände: $S-F = 1{,}56 \pm 0{,}02$ Å; $S-O = 1{,}43 \pm 0{,}02$ Å; $F-O = 2{,}37 \pm 0{,}02$ Å;

Winkel: $F-S-O = 105° \pm 2°$; $F-S-F = 100° \pm 8°$; $O-S-O = 130° \pm 10°$.

Perowskit, $CaTiO_3$; Dysanalyt, $CaTiO_3 \cdot NaNbO_3$; Uhligit.

O. Zedlitz, *Der Perowskit. Mineralogische und röntgenographische Untersuchungen an Perowskit, Uhligit und Dysanalyt sowie an deren synthetischen Produkten.* Neues Jb. Mineral., Geol., Paläontl. **75** (1939) 245—296.

Es handelt sich um eine Fortführung der früheren Arbeit des gleichen Verfassers[4]). Ausgang ist die beabsichtigte Strukturbestimmung des Uhligit, dessen

---

[1]) E. G. Cox, A. J. Shorter, W. Wardlaw, Nature **139** (1937) 71—72. s. SB V, 98.

[2]) C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde, J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. (A) **100** (1938) 212. SB VI, E 3_4-Typ, S. 16 und S. 80. $K_2SnCl_4 \cdot 2\,H_2O$ wird in dieser Arbeit nur flüchtig erwähnt. Sie soll zwar dieselben Bauprinzipien wie $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ besitzen, aber damit nicht isomorph sein. Raumgruppe ist D_{2h}^{16} — $P\,b\,n\,m$. Es wird auf künftige Veröffentlichungen verwiesen.

[3]) K. J. Palmer, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2360. SB VI, 63.

[4]) O. Zedlitz, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **22** (1936) 66. SB IV, 202.

dem Perowskit sehr ähnliche Röntgenbilder zum letzteren überleiten. Denn die vorausgegangenen Bestimmungen von Barth[1]) sowie Levi und Natta[2]) befriedigen nicht, „sie entbehren der gerade beim Perowskit erforderlichen gründlichsten röntgenographischen Unterlagen".

Substanz: Die Herkunft der zur Verfügung stehenden Substanzen ist folgende:

a) Perowskit aus dem Ural und Tirol. Ferner synthetischer Perowskit: Calcium- und Natrium-Carbonat-Gemisch wird auf 1100—1150° erhitzt, ebenso eine TiO_2 — Na_2CO_3-Lösung auf 1400° und dieses in das erstgenannte Gemisch eingegossen, unter Hinzufügung von Marmorstücken, welche die zur Kristallbildung nötigen Hohlräume schaffen sollen. Abkühlung langsam von 1200—700°, innerhalb 8—12 Stunden. Es entstehen teils kleine Schuppen von 0,01 mm Dicke, die sich zur Röntgenuntersuchung nicht eignen, teils auch kleine Würfel von 0,2 bis 0,4 mm Größe, die goniometrisch vermessen werden und systematische Abweichungen vom rechten Winkel zeigen.

b) Dysanalyt vom Kaiserstuhl, auch von Arkansas, USA. Auch synthetischer Dysanalyt.

c) Uhligit, oktaedrische schwarzglänzende Kristalle zwischen 0,5 und 1,5 mm Ausdehnung, stammend aus metamorphosiertem Nephelingestein im jungvulkanischen Gebiet des Magadsees in Ostafrika.

Röntgenmethoden: Pulver-, Drehkristall- und Laue-Aufnahmen, mit *Fe*- und *Cu*-Strahlung, letztere nickelgefiltert.

Ergebnisse: Als erstes Ergebnis wird gefunden, daß die Gitterkonstante der kubischen Zelle, wie sie Barth angegeben hatte, verdoppelt werden muß. Auf eine etwa notwendige Verdopplung der Achsen für die Erklärung einiger Reflexe hatten schon Levi und Natta hingewiesen (s. SB I, 332). Hier werden sogar 10 Linien gefunden, die eine Verdoppelung erheischen. Es findet sich für a:

Perowskit (Ural)	$7{,}645 \pm 0{,}015$ Å
Perowskit synthet.	$7{,}629 \pm 0{,}01$ Å
Dysanalyt (Kaiserstuhl)	$7{,}677 \pm 0{,}018$ Å
Dysanalyt synthet.	$7{,}768 \pm 0{,}005$ Å
Uhligit	$7{,}639 \pm 0{,}003$ Å.

Die Verdoppelung der Gitterkonstanten wird außer durch das Auftreten von Zwischenschichtlinien bei den Drehkristallogrammen durch mehrere Äquatorreflexe gefordert. Daß dies nicht nur für eine Achsenrichtung gilt, wird bei Uhligit und Dysanalyt (Mineral) durch Drehaufnahmen in mehreren Richtungen erhärtet. — Die Pulveraufnahmen, aus denen die Verdoppelung auch hervorgeht, weisen darüber hinaus noch einige Linien auf, deren Deutung unsicher und fraglich ist.

Eindeutig aber beweisen die Aufnahmen — die Pulveraufnahmen sind in Strichzeichnung wiedergegeben —, daß der Uhligit dieselbe Struktur besitzt wie Perowskit und Dysanalyt. Diese stark betonte Tatsache bereitet Schwierigkeiten für die Angabe seiner Zusammensetzung. Es liegt eine Analyse von

[1]) T. Barth, Norsk geol. Tidsskr. 8 (1925) 201 SB I, 331, und $G\,0_5$-Typ, SB I, 300.

[2]) G. R. Levi, G. Natta, Rend. Acc. Naz. Lincei 2 (1925), 1. SB I, 332.

Hauser[1]) vor: TiO_2 48,25%, ZrO_2 21,95%, Al_2O_3 10,50%, CaO 19,00%, sowie Spuren von Nb_2O_3 und Fe_2O_3. Aus dieser Zusammensetzung kann kein der Perowskitformel gerecht werdendes Verhältnis errechnet werden. Entweder muß diese Analyse angezweifelt werden (eine neue Analyse ist nicht vorgenommen), oder es müssen Leerstellen angenommen werden, etwa am Platz des *Ca*-Atoms, denn der Minusbetrag von *Ca* und *Zr* ist beträchtlich. Diese Hypothese wird durch ausführlich dargelegte Gründe unterstützt. — Die Dichte des Uhligit wird durch Volumbestimmung zweier annähernd idealoktaedrischer Kristalle unter dem Mikroskop und Wägung zu ungefähr $4{,}14 \pm 0{,}1$ bestimmt.

Nun werden aber goniometrische Bestimmungen sowohl an Uhligit, wie an Tiroler und synthetischem Perowskit vorgenommen, die Zweifel an der Realität der kubischen Symmetrie aufkommen lassen, und auf rhombische, ja monokline Symmetrie hinweisen. Vermutungen über kubische Pseudosymmetrie beim Perowskit sind schon früher ausgesprochen worden. Dem Versuch der Aufklärung dieser Umstände ist die zweite Hälfte der umfang- und inhaltreichen Arbeit gewidmet.

Richtungweisend ist die sowohl beim Uhligit als auch beim Perowskit auftretende auffällige Lamellierung der Flächen. Zu den goniometrischen Messungen treten nun auch polarisationsoptische an Schliffen der Lamellen, die beim natürlichen Perowskit eine Dicke und Breite von 0,1 bis 0,01 mm aufweisen. Es zeigt sich optische Anisotropie, und damit nicht-kubische, wohl monokline Symmetrie der Lamellen, der kleinsten homogenen Kristallbausteine des Perowskits. Es glückt dem Verfasser, neben der polarisationsoptischen Untersuchung einzelner Lamellen gleichzeitig Laue-Aufnahmen an denselben Stücken herzustellen, die in vielen Abbildungen mitgeteilt werden. Es zeigt sich nur selten vierzählige, meist zweizählige Symmetrie. Dazu sind die Flecke der Laue-Bilder nicht ideal, sie weisen Verdoppelungen gewisser Reflexzonen auf. Die gewonnenen Bilder lassen sich in gewisse Gruppen trennen, ihre Deutung ist die, daß die zweizähligen Bilder von Zwillingsbildung zwischen zwei Lamellen unter kleinen Winkeln herrühren. Das bedingt die Verdoppelungen. Die geometrischen und röntgenoptischen Verhältnisse werden ausführlich erörtert.

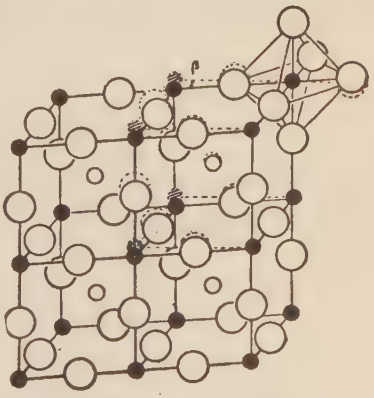


Fig. 41. Perowskit, $CaTiO_3$.

Die Symmetrie der kleinsten homogenen Bausteine des Perowskits und des ihm morphologisch nahestehenden, strukturell mit ihm identischen Uhligits ist mit großer Wahrscheinlichkeit monoklin. Sie hat ihre Ursache in der Deformierung der Elementarzelle. Beim Dysanalyt von Magnet Cove,

[1]) O. Hauser, Z. anorg. Chem. **63** (1909) 340.

Arkansas, USA., ist die kubische Symmetrie noch erhalten, vielleicht auch im Kaiserstühler Dysanalyt. Beide weisen keine Lamellierung auf.

Die Figur 41 gibt ein schematisches Bild des Perowskits mit stark übertriebenem Winkel β. Hervorzuheben ist, daß die Umgebung des *Ti*-Atoms nicht mehr ideal oktaedrisch ist, sondern verzerrt.

Gudmundit, *FeSbS*.

M. J. Buerger, *The crystal structure of Gudmundite (FeSbS) and its bearing on the existence field of the Arsenopyrite structural type.* Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 290–316.

Das Mineral Gudmundit ist von dem gleichen Forscher bereits früher untersucht[1]) und dem Arsenopyrit- (EO_7-) Typ zugeordnet worden[2]). Die vorliegende Arbeit bestätigt die früheren Ergebnisse im wesentlichen, enthält aber eine genaue Parameterbestimmung. Sie führt zur Erfüllung der behaupteten Voraussage, daß die Struktur der Arsenopyritgruppe eine monokline ist[3]).

Substanz: Mineral aus Gudmundstorp, Schweden. Es glückt, die Untersuchung an nicht verzwillingtem Material auszuführen, was, im Gegensatz zu früheren Untersuchungen, eine sichere Intensitäts- und damit Parameter-Bestimmung ermöglicht.

Röntgenmethoden: Weißenberg-Äquator- und Schichtlinienaufnahmen mit *FeK*-, *CoK*- und *MoK*-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 6{,}02$ Å; $b = 5{,}93$ Å; $c = 6{,}02$ Å; $\beta = 67°52'$; $a : b : c = 1{,}015_2 : 1 : 1{,}015_2$. Da a- und c-Achse gleiche Länge haben, das Basisviereck also ein Rhombus ist, läßt sich auch ein basiszentrierter rechtwinkliger Elementarkörper wählen, vermöge der Transformation:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{a} + \mathfrak{c};\ \mathfrak{B} = \mathfrak{b};\ \mathfrak{C} = -\mathfrak{a} + \mathfrak{c}.$$

Diese Zelle hat: $A = 10{,}00$ Å; $B = 5{,}93$ Å; $C = 6{,}73$ Å; ($\beta = 90°$); $A : B : C = 1{,}686 : 1 : 1{,}135$. $Z = 8$.

Raumgruppe: Die Auslöschungen führen, wie früher, auf die Raumgruppe C^5_{2h} — $B\,2_1/d$ ($P\,2_1/c$).

Punktlagen: Die Punktlage in der doppelt primitiven Zelle ist für alle Atome die allgemeine: $(0\,0\,0;\ \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2}) + (x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ \tfrac{1}{2} - x,\ \tfrac{1}{2} + y,\ \tfrac{1}{2} - z;\ \tfrac{1}{2} + x,\ \tfrac{1}{2} - y,\ \tfrac{1}{2} + z)$, mit den Parametern:

	x	y	z
Fe	$0{,}00$	$0{,}015_3$	$0{,}300_0$
Sb	$0{,}140_3$	$0{,}130_5$	$-0{,}008_3$
S	$0{,}155_5$	$0{,}144_5$	$0{,}511_1$

Ergebnisse: Die Struktur ist die des Arsenopyrits, EO_7-Typ. Es ist *Sb* an die Stelle von *As* getreten. Die Parameter sind nur wenig von denen des Arsenopyrites verschieden. Fig. 56 in SB IV, 30 veranschaulicht die Struktur: defor-

[1]) M. J. Buerger, Z. Kristallogr. (A) **95** (1936) 83. SB IV, 143.
[2]) SB IV, 30, 31.
[3]) M. J. Buerger, Z. Kristallogr. (A) **94** (1936) 425.

mierte, aneinander gekettete Oktaeder bilden Bänder längs der c-Achse. Jeweils drei *Sb* und drei *S* umgeben das zentrale *Fe*-Atom. Die Abstände sind: *Fe* — *Sb* = 2,547; 2,598 und 2,563 Å, in Mittel 2,57 Å; *Fe* — *S* = 2,244; 2,242 und 2,221 Å, im Mittel 2,24 Å; *Sb* — *S* = 2,613 Å. Die Originalarbeit enthält eine umfangreiche Tabelle der Einzelabstände.

Bemerkungen: Die Atomradien übertreffen die Pauling-Hugginsschen um 0,09 Å (r_{Sb} = 1,47 Å gegen 1,36 Å; r_s = 1,13 Å gegen 1,04 Å).

Lautit, *CuAsS*.

R. Weil et R. Hocart, *Sur la lautite*. C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 444—445.

Substanz: Material aus der Grube Gabe Gottes bei Sainte-Marie-aux-Mines und aus Lauta, Sachsen. Die Isolierung eines einzelnen kleinen Kriställchens von wenigen Zehntel-Millimetern für Einkristallaufnahmen gelingt.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen und Schwenkdiagramme. Strahlung nicht mitgeteilt.

Ergebnisse: Rhombische Zelle mit: $a = 3{,}7_8$ Å; $b = 5{,}4_7$ Å; $c = 11{,}4_7$ Å; $a:b:c = 0{,}6910_3 : 1 : 2{,}096_9$, sehr nahe der kristallographischen Vermessung[1]) $a:b:c = 0{,}69124 : 1 : 1{,}0452$, wenn bei letzterer die c-Achse verdoppelt wird. Die Zelldimensionen verhalten sich wie $\frac{1}{\sqrt{2}} : 1 : \frac{3}{\sqrt{2}}$, und die absolute Größe der b-Achse ist nahezu gleich der Kantenlänge des Elementarwürfels der Zinkblende (a = 5,42 Å). Die Umdeutung der a-Achse zu [101] und der c-Achse zu [$\bar{1}$01] mit Verdreifachung bei Beibehaltung der b-Achse gestattet eine Anpassung an die kubische Zinkblendenzelle Die Spaltebene (001) läßt sich als (111) des zugrunde liegenden kubischen Gitters deuten. — Der rhombische Elementarkörper ist 1,5 mal so groß wie der der Zinkblende. Er enthält 4 Formeleinheiten *CuAsS*.

Aramayoit, $Ag(Sb, Bi)S_2$.

H. Berman and C. W. Wolfe, *Crystallography of aramayoite*. Mineral. Mag. **25** (1939) 466—473.

Die Verfasser kommen zu einem anderen kristallographischen Ergebnis als Yardley[2]).

Substanz: Mehrere Proben von Aramoyoit aus Bolivien.

Röntgenmethoden: Weißenberg-Aufnahmen der nullten und ersten Schichtlinien bei Drehung um die [001]-Achse, mit CuK_α-Strahlung, nickelgefiltert und ungefiltert. Die c-Periode aus Drehaufnahmen.

Zelle: Die trikline Zelle hat die Ausmaße: a = 7,76 Å; b = 8,79 Å; c = 8,34 Å; $\alpha = 100° 22'$; $\beta = 90° 00'$; $\gamma = 103° 54'$; $a:b:c = 0{,}8828 : 1 : 0{,}9488$. Die Zelle enthält sechs Formeleinheiten.

Auf der Äquatorschichtlinie werden die (0 k 0)-Reflexe in 3. 6. und 9. Ordnung, die (h 0 0)-Reflexe in 2. und 6. Ordnung beobachtet. Die erste Schichtlinie zeigt die (h k 1)-Reflexe mit ungeradem h gut.

---

[1]) L. Dürrfeld, Mitt. Geol. Landesanst. Els. Lothr. 7 (1911) 121.

[2]) K. Yardley, Mineral. Mag. 21 (1926) 163. SB I, 291.

Falkmanit, $Pb_3Sb_2S_6$.

1. P. Ramdohr und O. Ödmann, *Falkmanit, ein neues Bleispießglanzerz, und sein Vorkommen, besonders in Boliden und Grube Bayerland. (Mit einem Beitrag zur Kenntnis des Geokronits.)* Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) **75** (1939) 315—350.

2. J.-E. Hiller, *Über den Falkmanit,* Z. Kristallogr. (A) **102** (1939) 138—142.

Substanz: In der erstgenannten Arbeit wird das Mineral morphologisch, optisch und chemisch untersucht, beschrieben und benannt. Es wird als identisch mit Proben erkannt, die unter dem Namen Jamesonit[1]) aus Minas Geras stammen, und auch mit einem Erz aus Boliden. Es gelingt, brauchbare Kristallnadeln auszusondern, die in der zweitgenannten Arbeit röntgenographisch untersucht werden.

Röntgenmethoden: Drehaufnahmen um die b-(Nadel-)Achse, sowie Weißenberg-Aufnahmen. Schwenkaufnahmen (um 180°) um die a- und c-Achsen.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 24{,}93$ Å; $b = 8{,}10$ Å; $c = 14{,}51$ Å; $\beta = 79° 10'$; $a : b : c = 3{,}077 : 1 : 1{,}791$. Aus $\sigma = 6{,}2$ folgt $Z = 10$. Das ergäbe $\sigma_x = 6{,}06$.

Ein eindeutiges Auslöschungskriterium läßt sich wegen Doppeldeutigkeiten der Reflexe nicht herausfinden. $(h\,k\,l)$ ist in allen Ordnungen vorhanden, $(h\,0\,0)$ und $(0\,0\,l)$ kommen nur in geraden Ordnungen vor, $(h\,0\,l)$ verlangt anscheinend h = gerade. Die Raumgruppe kann nicht festgestellt werden.

Die Beziehungen zu anderen Bleispießglanzen, insbesondere dem Boulangerit werden diskutiert. Auch wird die hier gewählte Formel der älteren $Pb_3Sb_2S_7$ gegenübergestellt.

Phosphorsulfoxyd, $P_4O_6S_4$.

A. J. Stosick, *The electron diffraction investigation of phosphorus sulfoxide, $P_4O_6S_4$.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1130—1132.

Die Substanz wird durch Einwirkung von elementarem Schwefel auf P_4O_6 gewonnen (äquivalente Mengen). Reinigung durch Vakuumdestillation, Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff und nochmalige Vakuumdestillation.

Dreizehn vorzüglich erkennbare Maxima und Minima werden mit Elektronenstrahlen der Wellenlänge 0,06 Å gefunden. Im Anschluß an die Untersuchung des P_4O_{10}-Moleküls[2]) wird ein Modell von der Symmetrie T_d zugrunde gelegt: 4 P in: $a\,a\,a$, $a\,\bar{a}\,\bar{a}$, $\bar{a}\,a\,\bar{a}$, $\bar{a}\,\bar{a}\,a$; 6 O in: $\pm b\,0\,0$, $0 \pm b\,0$, $0\,0 \pm b$; 4 S in: $c\,c\,c$, $c\,\bar{c}\,\bar{c}$, $\bar{c}\,c\,\bar{c}$, $\bar{c}\,\bar{c}\,c$. (Bei P_4O_{10} sind statt der S-Atome O-Atome in den gleichen Lagen). Beste Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung wird erzielt mit den Werten: $a = 1{,}018$ Å; $b = 1{,}792$ Å; $c = 2{,}098$ Å. Damit ergeben sich folgende Abstände und Winkel: $P - O = 1{,}61 \pm 0{,}02$ Å; $P - P = 2{,}85 \pm 0{,}03$ Å; $P - S = 1{,}85 \pm 0{,}02$ Å; Winkel $O - P - O = 101{,}5 \pm 1°$; Winkel $P - O - P = 123{,}5 \pm 1°$; Winkel $O - P - S = 116{,}5 \pm 1°$. — Die

[1]) J.-E. Hiller, Z. Kristallogr. (A) **100** (1938) 128. SB VI, 85.

[2]) G. C. Hampson, A. J. Stosick, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1814. SB VI, 78.

$P-O$- und $P-S$-Abstände sind kleiner, als die Pauling-Hugginsschen Radiensummen[1]) erwarten lassen, wie dies auch schon bei anderen Phosphorverbindungen gefunden wurde[2]).

Laurionit, *PbOHCl*.

St. Goldsztaub, *Structure cristalline de la laurionite.* C. R. Acad. Sci. Paris **204** (1937) 702—703. — *Arrangement des atomes dans la laurionite PbOHCl.* Ebenda **208** (1939) 1234—1235.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Orthorhombische Zelle mit: $a = 7{,}1$ Å; $b = 9{,}7$ Å; $c = 4{,}05$ Å; $a : b : c = 0{,}732_0 : 1 : 0{,}417_5$. Aus $\sigma_{lit} = 6{,}241$ folgt $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Auslöschungen werden nicht mitgeteilt, sondern lediglich angegeben, daß sie auf die Raumgruppe $D_{2h}^{16} - P\,n\,a\,m$ führen.

Punktlagen und Herleitung: Da die Bleiatome an Streuvermögen überwiegen, werden zunächst nur deren Lagen ohne Rücksicht auf die anderen bebestimmt. Die besten Übereinstimmungen ergeben die Parameter: $x_{Pb} = 0{,}21$; $y_{Pb} = 0{,}1$; $z_{Pb} = 0{,}25$. Es bleibt dann nur wenig Spielraum für die Unterbringung der großen Chloratome. Ihre Lage wird aus den Atomradien zu: $x_{Cl} = 0{,}63$; $y_{Cl} = 0{,}08$; $z_{Cl} = 0{,}25$ bestimmt.

Die Anordnung ist nicht unähnlich derjenigen, die Nieuwenkamp und Bijvoet[3]) sowie Bannister[4]) für den tetragonalen Matlockit, *PbFCl*, angegeben haben[5]). Die Gitterkonstanten dieser Verbindung, $a = 4{,}09$ Å; $c = 7{,}2$ Å sind dem hier gefundenen c bzw. a fast gleich. In Anlehnung an die Struktur des *PbFCl* werden den *OH*-Ionen Plätze gegeben, die denen der dortigen *F*-Ionen entsprechen: $x_{OH} = 0$; $y_{OH} = -0{,}155$; $z_{OH} = 0{,}25$.

In der späteren Arbeit wird die Lage der Atome einer Neubestimmung unterzogen. Die Intensitäten von $(0\ k\ 0)$ werden mit MoK_α-Strahlung gewonnen, die an einem gekrümmten Quarzkristall monochromatisiert ist, und mit einem Ionisationsspektrometer bis zur achten Ordnung gemessen. Hieraus wird eine eindimensionale Fourier-Projektion auf die [010]-Achse gebildet, die zwei Maxima zeigt, welche zur Bestimmung der y-Koordinaten von Blei und Chlor dienen: $y_{Pb} = 0{,}088$; $y_{Cl} = 0{,}174 \pm 0{,}001$. Da dieser Wert nicht unerheblich von dem der früheren Arbeit abweicht, wird nach einer neuen Anordnung für die *Cl*-Atome und *OH*-Gruppen gesucht. Die Raumgruppenpunktlage bleibt freilich dieselbe (Lage (*c*): $x\ y\ \frac{1}{4}$; $\bar{x}\ \bar{y}\ \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - x,\ \frac{1}{2} + y,\ \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + x,\ \frac{1}{2} - y,\ \frac{1}{4}$). Für das Bleiatom ergibt ein relativer Intensitätenvergleich zwischen einigen

---

[1]) L. Pauling, M. L. Huggins, Z. Kristallogr. **87** (1934) 205.

[2]) L. O. Brockway, J. Y. Beach, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1836. SB VI, 69. — J. Y. Beach, D. P. Stevenson, J. chem. Physics **6** (1938) 75. SB VI, 83.

[3]) W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. **81** (1932) 469. SB II, 362.

[4]) F. A. Bannister, M. H. Hey, Mineral. Mag. **23** (1934) 587. SB III, 369.

[5]) EO_1-Typ, SB II, 45.

Ebenen denselben x-Wert, nämlich $x_{Pb} = 0{,}21$. Als schließliche Endwerte werden angegeben:

	x	y	z
Pb	0,21	0,088	0,25
Cl	$0{,}46_5$	— 0,174	0,25
OH	— 0,16	0,088	0,25

Der Bau ist durch Schichten von $Cl(PbOH)_2Cl$ gekennzeichnet, die der Spaltebene (010) parallel liegen. In jeder Schicht ist das Bleiatom von drei *Cl*-Atomen in den Abständen 3,13 bis 3,15 Å und drei Hydroxylgruppen in 2,64 bis 2,66 Å Abstand umgeben. Der Abstand von Schicht zu Schicht beträgt bezüglich der *Cl*-Atome 3,52 Å.

Bemerkung: Die Arbeit enthält zwar die Raumgruppe und die Lagen aller Atome samt den Parameterwerten, die doch für Cl und OH recht verschieden von den früheren sind, aber es ist relativ wenig Zahlenmaterial beigegeben. Insbesondere fehlt ein Vergleich für die berechneten und gefundenen Intensitäten, auch ist keine Projektion oder perspektivische Figur beigegeben. Von einer Aufnahme in die Typen wird vorläufig abgesehen.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4; Antimonsäure, Sb_3O_6OH; Wismuttantaloxyfluorid, $BiTaO_6F$.

K. Dihlström und A. Westgren, *Über den Bau des sogenannten Antimontetroxyds und der damit isomorphen Verbindung $BiTa_2O_6F$.* Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937) 153—160[1]).

Die Verfasser zweifeln den für Sb_2O_4 von Dehlinger[2]) gegebenen Strukturvorschlag, sowie den von Natta und Baccaredda[3]) an. Letzterer ist als $D\,6_2$-Typ in die Typenbeschreibungen aufgenommen worden[4]). In der Tat können mit *CrK*-Strahlung aufgenommene Pulverdiagramme eines eigenen Präparates (dreistündiges Erhitzen von aus Antimon und Salpetersäure hergestellter Antimonsäure auf 780°) die von jenen Strukturen verlangten Intensitäten nicht wiedergeben.

Angeregt durch die Bemerkung von Natta und Baccaredda, in welcher auf die Ähnlichkeit ihrer Aufnahmen mit denen von Atopit, Romeit und ähnlichen Mineralen hingewiesen wird, kommen nun die Verfasser im weiteren Verlauf ihrer Untersuchung zu dem Schluß, daß weder bei Dehlinger noch bei Natta und Baccaredda die Verbindung Sb_2O_4 zugrunde lag. Sie vermuten

---

[1]) Die nachstehend referierte Arbeit aus dem Berichtsjahr 1937 ist versehentlich im SB V nicht enthalten. Dieser Umstand hat die Bemerkung auf S. 114 des SB VI irrtümlich hervorgerufen. Ihrer Wichtigkeit wegen wird sie hier nachgeholt.

[2]) U. Dehlinger, Z. Kristallogr. **66** (1927) 108. SB I, 264.

[3]) G. Natta, M. Baccaredda, Z. Kristallogr. **85** (1933) 271. SB III, 358.

[4]) SB III, 54.

vielmehr die Verbindung $Sb^{III}Sb^{V}_2O_6OH$, und zwar, wie bei der Koppitstruktur[1]), mit 8 Formeleinheiten im Elementarkörper. Es liegen dann, in der Raumgruppe O_h^7—$Fd3m$, 8 Sb^{III} in 16 (c) statistisch verteilt, 16 Sb^{V} in 16 (d), 48 O in 48 (f) und 8 OH in 8 (a). Der Parameter x der O-Atome in der Lage (f) wird mit 0,29 angesetzt. Der Intensitätsvergleich mit dieser Annahme zeigt eine vorzügliche Übereinstimmung. Die Würfelkante ist: $a = 10{,}28$ Å. — Die dreiwertigen Sb-Atome sind von 6 O-Atomen im Abstand 2,48 Å, und von 2 OH-Radikalen in 2,23 Å umgeben. Die fünfwertigen Sb-Atome haben 6 O-Nachbarn im Abstand 2,02 Å. Die Sauerstoffumgebung der OH-Ionen ist oktaedrisch mit 2,98 Å Abstand.

Zur Sicherstellung ihrer Vermutung schlagen die Verfasser folgenden Weg ein.

Aus der Überlegung heraus, daß in vielen Verbindungen das dreiwertige Antimon durch Wismut, das fünfwertige Antimon durch Tantal und die OH-Gruppe durch Fluor ersetzt werden kann, sintern sie $BiOF$ und Ta_2O_5 während $2^1/_2$ Tage bei etwa 800° zusammen und glühen nachträglich bei 1000°. Es wird erwartet, daß sich dann die Verbindung $BiTa_2O_6F$, analog dem hypothetischen $Sb^{III}Sb^{V}_2O_6OH$ bildet, eine Vermutung, welche durch das Pulverdiagramm vollauf bestätigt wird. Die neue Verbindung hat die Würfelkante 10,46 Å, die Atomabstände sind: $Bi - O = 2{,}53$ Å; $Ta - O = 2{,}05$ Å; $F - O = 3{,}01$ Å und $O - O = 2{,}68$ Å.

Es wird bezweifelt, ob es überhaupt möglich ist, Sb_2O_5 durch Erhitzen von Antimonpentoxydhydrat herzustellen[2]).

Ralstonit, $(Al, Mg)_2Na_{0,35}[(H_2O)_{0,875}(F, OH)_6]$.

A. Pabst, *Formula and structure of Ralstonite* Amer. Mineralogist **24** (1939) 566—576. Nature **143** (1939) 520, 521.

Substanz: Kleine, durchsichtige, farblose Oktaeder mit Kryolith und Thomsenolith, aus Ivigtut, Groenland.

Röntgenmethoden: Zur Verfügung stehen Pulver-, Laue- und Drehkristall-Aufnahmen, die im Min. Institut der Univ. Tübingen hergestellt waren. Pulveraufnahmen mit Mo-Strahlung (Zirkonfilter), Drehkristallaufnahmen mit Cu-Strahlung.

Zelle: Kubische, flächenzentrierte Zelle mit: $a = 9{,}87$ Å.

Struktur: Die Struktur ist die des $E\,8_1$-(Koppit)-Typs[3]).

Herleitung: Aus dem Zellvolumen und der (angenommenen) Dichte $\sigma = 2{,}56$ wird zunächst der Zellinhalt und auf der Basis der chemischen Analyse die Anzahl der Atome für jede Atomart abgeschätzt, was zu der in der Überschrift formulierten Zusammensetzung führt.

---

[1]) $E\,8_1$-Typ, SB II, 58.

[2]) Die Fortsetzung dieser Arbeit bildet die Veröffentlichung von K. Dihlström, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938) 57, die bereits in SB VI, 113 referiert ist.

[3]) s. SB II, 58. Nachtrag dazu dieser SB S. 24.

Die Laue-Symmetrie ist O_h, die Zelle ist flächenzentriert und die Auslöschungen lassen zunächst T_d^2, O^3, O^4, O_h^5 und O_h^7 übrig. Von diesen erfüllt nur die letztgenannte $O_h^7 - F\,d\,3\,m$ die weiter aufgefundene Besonderheit des Auftretens der Linien ($k\,h\,0$) nur mit $h + k = 4n$. Die Durchmusterung der verfügbaren Punktlagen, wobei der Raumbedarf mit berücksichtigt wird, leitet auf die Atomanordnung:

$$48\,(F, OH) \text{ in } (f)\ x\,0\,0;\ \text{usw.}$$
$$16\,(Al, Mg) \text{ in } (c)\ \tfrac{1}{8}\,\tfrac{1}{8}\,\tfrac{1}{8}\ \text{usw.}$$
$$2{,}8\,Na \text{ in } 16\,(d)\ \tfrac{5}{8}\,\tfrac{5}{8}\,\tfrac{5}{8}\ \text{usw.}$$
$$7\,H_2O \text{ in } 8(b)\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\ \text{usw.},$$

von denen die beiden letztgenannten Lagen nur lückenhaft besetzt sind. Der einzige Parameter bestimmt sich aus den Intensitäten zu 0,19. Dies ist die $E\,8_1$-Struktur (s. den Nachtrag in diesem SB). Jedoch sind dabei die Lagen der dort mit R, bzw. Q bezeichneten Atome vertauscht. Ein der angenommenen Struktur im Wege stehender Reflex (442) kann durch Umweganregung erklärt werden. (Die innere Valenzabsättigung bei der isomorphen Vertretung von Al und Mg kann beim Fehlen von O^{--} — es sind nach der Formel nur OH^- und F^- vorhanden — nicht gewährleistet sein.)

Bei Erhitzung auf 365° verliert der Kristall über $^1/_4$ seines Gewichts, ohne seine äußere Form einzubüßen. Offenbar verliert er dabei sowohl Wasser, wie auch Fluoratome. Das Drehkristallbild wird verwaschener, zeigt aber die ursprünglichen Flecke. Bei höherer Erhitzung, auf 615° (3 Stunden), bleibt die Form auch noch erhalten, so daß die [001] Drehachse eingestellt werden kann, das Bild ist jedoch in ein Pulverdiagramm übergegangen, und, da neue Linien auftauchen, die Spuren der stärksten Drehkristallogrammreflexe, (222) und (440), dagegen nicht gefunden werden, haben sich offenbar ein oder mehrere neue Phasen gebildet.

Tetraphosphornitrilchlorid, $P_4N_4Cl_8$.

J. A. A. Ketelaar and Miss T. A. de Vries, *The crystal structure of tetraphosphonitrile chloride, $P_4N_4Cl_8$.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 1081—1099.

Die Substanz ist bereits von Jaeger und Beintema[1]) untersucht, doch ist deren Untersuchung nur bis zur Raumgruppe und der Lage der Molekelschwerpunkte geführt worden. Diese Ergebnisse werden aber in vorliegender Arbeit bestätigt.

Substanz: $(PNCl_2)_n$ ist in der trimeren und tetrameren Form (und höheren Polymeren) bekannt, nicht in der monomeren. Die Herstellung des hier untersuchten Tetrameren wird so vorgenommen, daß PCl_5 in $1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 2$-Tetrachloräthan gelöst und dieser Lösung mit geringem stöchiometrischem Überschuß trockenes pulverisiertes NH_4Cl hinzugefügt wird. Erhitzung 24 Stunden auf 135°. Nach Abfilterung und Wegdestillierung des Tetrachloräthans verbleibt ein Gemenge der trimeren und tetrameren Form, die durch fraktionierte Destillation (bei 124° und 185°) getrennt werden. Die Kristalle werden aus benzolischer Lösung gewonnen.

[1]) F. M. Jaeger, J. Beintema, Proc. Acad. Amsterdam **35** (1932), 756. SB II, 369.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenk-Aufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Die Zelle ist tetragonal, mit: $a = 10{,}82 \pm 0{,}01$ Å; $c = 5{,}95 \pm 0{,}01$ Å; $c : a = 0{,}550$. Aus $\sigma_{pykn} = 2{,}18$ folgt $Z = 2$ ($\sigma_x = 2{,}20$).

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Auslöschungen ($h\ k\ 0$) für $h + k$, und ($0\ 0\ l$) für $l =$ ungerade führen auf $C_{4h}^4 — P\ 4_2/n$.

Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien s. bei El_4-Typ.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt durch Patterson- und Fourier-Analysen, mit Projektionen auf die Basalebene sowie einer linearen auf die c-Richtung. Aus den Häufungsstellen der ersteren kann zunächst die Zuordnung der x- und y-Koordinaten zu den stärker streuenden Atomen nicht eindeutig erkannt werden, so daß eine Alternative zwischen zwei Modellen übrig bleibt. Indessen gestattet der schließliche Intensitätsvergleich sowohl die Bevorzugung des einen Modells, als auch — nach der Probiermethode (trial and error) — die genaue Bestimmung der Koordinaten, einschließlich der z-Koordinaten, deren ungefähre Werte zuvor aus Abstandsbetrachtungen abgegrenzt worden waren.

F. Verbindungen mit zwei- und dreiatomigen Radikalen.

Jodcyan, *JCN*.

J. A. A. Ketelaar and J. W. Zwartsenberg, *The crystal structure of the cyanogen halides. I. The structure of cyanogen iodide.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 448—452. J. W. Zwartsenberg, Diss. Leiden 1939.

Substanz: Jod wird zu einer wässerigen Lösung von *NaCN* hinzugegeben und ein Chlorstrom hindurchgeleitet, um das Jod des gebildeten *NaJ* freizusetzen. Aus alkoholischer Lösung kristallisieren Bündel von nadeligen Kriställchen aus. Da der Körper sehr flüchtig ist, erfolgt die Aufnahme des Pulvers und der Einkristalle in verschlossenen Glasröhrchen.

Röntgenmethoden: Pulver-, Dreh- und Schwenkaufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Alle Aufnahmen können hexagonal indiziert werden mit: $a = 6{,}87 \pm 0{,}02$ Å; $c = 5{,}96 \pm 0{,}02$ Å; $c : a = 0{,}866$. Die Dichte wird pyknometrisch in Wasser bestimmt, in dem sich *JCN* nicht löst, und zwar zu $\sigma_{pyk}^{18°} = 2{,}84$. Daraus errechnet sich $Z = 3$, was zu $\sigma_x = 3{,}10 \pm 0{,}03$ führt. Der Unterschied wird durch anhaftende Luft erklärt, die den Pyknometerwert verkleinert.

Auslöschungen: Die Auslöschungen erfüllen die Rhomboederbedingung. Das läßt auch eine rhomboedrische Zelle zu mit: $a_{rh} = 4{,}44 \pm 0{,}02$ Å; $\alpha = 101° 24' \pm 10'$.

Raumgruppe: Weiter sind keine Auslöschungen feststellbar. Demnach sind die Raumgruppen: $D_{3d}^5 — R\,\bar{3}\,m$, $D_3^7 — R\,3\,2$, $C_3^4 — R\,3$, $C_{3v}^5 — R\,3\,m$, $C_{3i}^2 — R\,\bar{3}$ möglich.

Ergebnisse: Die hexagonale Zelle muß drei dreizählige Lagen für J, C und N aufweisen. Das erfüllen nur $C_{3v}^5 — R\,3\,m$ und $C_3^4 — R\,3$ mit: $0\ 0\ z$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} + z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} + z$, für drei verschiedene z-Werte. Andererseits ist denkbar, daß die Cyan-Gruppe als Einheit rotiert. Dann sind zwei dreizählige Lagen erforderlich, die von $D_{3d}^5 — R\,\bar{3}\,m$, $D_3^7 — R\,3\,2$ und $C_{3i}^2 — R\,\bar{3}$ geboten werden, mit ($0\ 0\ 0$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}$) und ($0\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{5}{6}$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{6}$).

Eine Entscheidung auf Grund von Intensitätsverfolgung ist nicht zu treffen, da das Streuvermögen des Jods das der anderen Atome bei weitem übertrifft. In den erstgenannten Raumgruppen würde das Molekül längs der c-Achse gestreckt sein. Aus den Intensitäten kann wenigstens gefolgert werden, daß sich die Cyan-Gruppe nicht mitten zwischen zwei Jodatomen befinden kann. Daraus wird auf ein Molekülgitter, nicht ein Ionengitter geschlossen.

Zur Begründung einer plausiblen Struktur werden die aus anderen Verbindungen bekannten Atomabstände zu Hilfe genommen, und zwar: $J - C = 2{,}03$ Å, $C \equiv N = 1{,}18$ Å. Damit ergeben sich in $C_{3v}^5 - R\,3\,m$ die Parameter: $z_J = 0$; $z_C = 0{,}34$ und $z_N = 0{,}54$. Die mit diesen Atomlagen errechneten Intensitäten stoßen bei den beobachteten auf keinen Widerspruch, wenn der Absorption Rechnung getragen wird.

Chlorcyan, *ClCN*; Bromcyan, *BrCN* (gasförmig).

J. Y. Beach and A. Turkevich, *The electron diffraction investigation of the molecular structures of cyanogen chloride and cyanogen bromide.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 299—303.

Beide Verbindungen werden selbst nach Lehrbuchanweisungen hergestellt, Chlorcyan als Gas, Bromcyan als weiße Kristalle. Gas, bzw. Dampf werden mit Elektronen von 41 kV ($\lambda = 0{,}0590$ Å) durchstrahlt (Eichung der Wellenlänge durch Goldfolie). Sie ergeben jede acht Beugungsringe, bei der Chlorverbindung ist der letzte zu schwach, um verwendet werden zu können. Daraus werden die radialen Verteilungskurven gewonnen, die jede drei Buckel bei 1,22 Å; 1,71 Å und 2,79 Å bzw. 1,27 Å; 1,80 Å; 2,93 Å zeigen. Ein lineares Molekülmodell, mit dem Kohlenstoff in der Mitte, $Cl - C \equiv N$ bzw. $Br - C \equiv N$, bietet nur einen Parameter für die Durchrechnung, nämlich das Verhältnis der Abstände der am Kohlenstoff angelagerten Atome. Die besten Übereinstimmungen der experimentellen und berechneten Intensitätskurven werden mit folgenden Abständen erzielt: $Cl - C = 1{,}67 \pm 0{,}02$ Å bzw. $Br - C = 1{,}79 \pm 0{,}02$ Å. Der Abstand $C \equiv N$ beträgt in beiden Fällen $1{,}13 \pm 0{,}03$ Å.

Eisencarbonylwasserstoff, $Fe(CO)_4H_2$, (gasförmig); Kobaltcarbonylwasserstoff, $Co(CO)_4H$, (gasförmig).

R. V. G. Ewens and M. W. Lister, *The structure of iron pentacarbonyl and the iron and cobalt carbonyl hydrides.* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 681—691.

Dies Eisencarbonylhydrid wird bei — 33°, das Kobaltcarbonylhydrid bei — 30° vergast. Das erstere ergibt sieben, das zweite sechs Ringe, wobei die Wellenlänge der Elektronenstrahlung $\sim 0{,}06$ Å beträgt.

Die Durchrechnung erfolgt bei beiden Molekülen auf der Annahme einer tetraedrischen Anordnung der Carbonylgruppen um das Zentralatom. Dabei wird die beste Übereinstimmung mit den folgenden Abstandswerten Metall-Kohlenstoff erzielt:

$Fe(CO)_4H_2$	$Fe - CO$	$1{,}84 \pm 0{,}03$ Å	$C - O$ $1{,}15 \pm 0{,}05$ Å
	$Fe - COH$	$1{,}79 \pm 0{,}04$ Å	
$Co(CO)_4H$	$Co - CO$	$1{,}83 \pm 0{,}02$ Å	
	$Co - COH$	$1{,}73 \pm 0{,}08$ Å	

Die $Fe-C-O$- und $Fe-C-OH$-Gruppen sind gestreckt, analog bei den Kobaltverbindungen. Zweckmäßige Schreibweise der Formeln wäre demnach: $Fe(CO)_2(COH)_2$ bzw. $Co(CO)_3COH$. Die Abstände Metall-Kohlenstoff ergeben sich gegenüber den theoretischen Erwartungen als zu kurz.

Eisenpentacarbonyl, $Fe(CO)_5$ (gasförmig).

R. V. G. Ewens and M. W. Lister, *The structure of iron pentacarbonyl and the iron and cobalt carbonyl hydrides.* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 681—691.

Mit Elektronenstrahlen der Wellenlänge $\sim 0{,}06$ Å werden von Eisenpentacarbonyldampf bei — 10° bis zu sechs Maxima erhalten, aus denen die radiale Verteilungskurve errechnet wird. Mit dem Modell einer trigonalen Doppelpyramide, in deren Mitte das Eisenatom liegt, von welchem die $C-O$-Gruppen radial abstehen, wird die beste Übereinstimmung erzielt, wenn folgende Abstände gewählt werden: $Fe-C = 1{,}84 \pm 0{,}03$ Å; $C-O = 1{,}15 \pm 0{,}04$ Å. Mit anderen Modellen läßt sich eine gleich gute Übereinstimmung nicht gewinnen. — Der $Fe-C$-Abstand ist um 0,16 Å kürzer, als die Summe der kovalenten Radien nach Pauling und Huggins[1]) ergibt.

Eisenenneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$.

H. M. Powell and R. V. G. Ewens, *The crystal structure of iron enneacarbonyl.* J. chem. Soc. London **1939** 286—292.

Brill[2]) hatte bei einer früheren Untersuchung die Atomlagen im $Fe_2(CO)_9$ nicht bestimmt und es offen gelassen, ob die CO-Gruppen mit dem C- oder O-Atom dem Eisen zugekehrt sind. Die vorliegende Neuuntersuchung mit Hilfe von Patterson- und Fourier-Analysen füllt diese Lücke aus.

Substanz: Herstellung durch Lichteinwirkung auf Eisenpentacarbonyl. Es bilden sich Klumpen von dünnen, hexagonalen, gelben Platten, Seitenlänge 0,2 mm, Dicke 0,02 mm. Optisch einachsig.

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen um die a- und c-Achse. Weißenberg-Aufnahme (Äquator) um die a-Achse. Kupferstrahlung. Eine Weißenberg-Aufnahme um die c-Achse war wegen der zu kleinen Dimension in dieser behtung nicht möglich.

Ric *Zelle*: Hexagonale Zelle, mit $a = 6{,}45$ Å; $c = 15{,}98$ Å; $c : a = 1{,}4903$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Nur die Abwesenheit von $(0\,0\,0\,l)$ in ungerader Ordnung wird festgestellt, was die Raumgruppen $C_6^6 - C\,6_3$, $C_{6h}^2 - C\,6_3/m$ und $D_6^6 - C\,6_3\,2$ zuläßt. (Die Auffindung von $(h\,h\,\overline{2h}\,l)$ mit ungeradem l erweist die von Brill angegebene Raumgruppe $D_{6h}^4 - C\,6/m\,m\,c$ als nicht zutreffend.) Aus diesen Raumgruppen wird in der weiteren Diskussion der Fourier-Projektion die Raumgruppe $C_{6h}^2 - C\,6_3/m$ als die richtige ausgesondert.

Punktlagen und Parameter sowie *Bauprinzipien* s. bei $F\,4_1$-Typ.

Herleitung: Von den drei nach den Auslöschungen zulässigen Raumgruppen wird zunächst die polare $C_6^6 - C\,6_3$ wegen der Nichtauffindung von Pyroelektrizität verworfen. Die beiden anderen Raumgruppen haben die gleichen 2- und

[1]) L. Pauling, M. L. Huggins, Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 205.

[2]) A. Brill, Z. Kristallogr. **65** (1927) 89. SB I, 285.

4-zähligen Lagen, die für die Eisenatome allein in Frage kommen. Für die Lagen 4 (*f*) $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z$ kommen die Auslöschungen von ($h\ k\ i\ l$) für $h - k = 3n$ und l = ungerade hinzu. Diese Interferenzen werden sehr schwach gefunden, und der Betrag von z läßt sich aus der Patterson-Projektion senkrecht zu einer a-Achse zu $\sim \frac{1}{8}$ bestimmen. Eine Fourier-Projektion auf die gleiche Ebene (senkrecht zu einer a-Achse) offenbart die Lage der anderen Atome und entscheidet auch zwischen den beiden Raumgruppen $C_{6h}^2 - C\ 6_3/m$ und $D_6^6 - C\ 6_3\ 2$. Ein zwischen den beiden überragenden Buckeln der Eisenatome auftretender relativ starker Buckel, mit $z = \frac{1}{4}$, von einem C- und einem O-Atom herrührend, kann nur der Lage (h) von $C_{6h}^2 - C\ 6_3/m$ angehören, aber nicht der Lage (h): $x\ 2x\ \frac{1}{4}$, ... von $D_6^6 - C\ 6_3\ 2$. Die Werte der Parameter werden dann mit Hilfe der Intensitäten genauer berechnet und die mit den Endwerten berechneten F-Werte stimmen mit den aus den beobachteten Intensitäten gezogenen überein.

Kaliumhydrogenfluorid, KHF_2.

L. Helmholz and M. T. Rogers, *A redetermination of the fluorine-fluorine distance in potassium bifluoride.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2590—2592.

Der, von Bozorth[1]) für die Lage (h) des F-Atoms in $D_{4h}^{18} - I\ 4_1/m\ c\ m$ mit $0{,}14 \pm 001$ angegebene Parameter u wird aufs neue aus Laue- und Schwenkaufnahmen durch relativen Intensitätsvergleich zu $0{,}1408 \pm 0{,}0003$ bestimmt, und damit der Abstand $F - H \cdots F$ zu $2{,}26 \pm 0{,}01$ Å errechnet. (Bozorth: 2,25 Å).

Kaliumoctocyanomolybdat(IV)-Dihydrat, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\ H_2O$.

J. L. Hoard and H. H. Nordsieck, *The structure of potassium molybdocyanide dihydrate. The configuration of the molybdenum octocyanide group.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2853—2863.

Substanz: Orthorhombische Kristalle, die je nach der Dicke gelb oder orangegelb erscheinen. Flächig nach (100). Den Kristallen wird, soweit nötig, zur Aufnahme cylindrische Form gegeben.

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen (15°) um die drei Hauptachsen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Rhombische Zelle, mit: $a = 16{,}55$ Å; $b = 11{,}70$ Å; $c = 8{,}68$ Å; $a : b : c = 0{,}7073 : 1 : 0{,}3709$. Aus der Dichte $\sigma_{pyk} = 1{,}94$ folgt $Z = 4$ ($\sigma_x = 1{,}964$).

Auslöschungen und Raumgruppe: Es wird die Abwesenheit von ($h\ k\ 0$) für ungerades h, und von ($0\ k\ l$) für $k + l$ = ungerade festgestellt. Das führt auf $C_{2v}^9 - P\ n\ a$ und $D_{2h}^{16} - P\ n\ m\ a$, von denen die letztere auf Grund kristallographischer Indizien zugrunde gelegt wird.

Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien siehe bei $F\ 2_1$-Typ.

Herleitung: Die Intensitäten werden visuell bestimmt (Vergleich mit einer selbsthergestellten Schwärzungsskala). Patterson-Projektionen auf die drei Hauptebenen zusammen mit Patterson-Harker-Summationen bestimmen

[1]) R. M. Bozorth, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2128. SB I, $F\ 5_2$-Typ, 276 und 286.

die Atomlagen der *Mo*- und *K*-Atome und gestatten die Phasenbestimmungen der (*h k* 0)- und (*h* 0 *l*)-Reflexe. Sodann Fourier-Projektionen auf die (001)- und (010)-Ebenen. Weitere Berechnung zur Angleichung der errechneten *F*-Werte an die beobachteten führt zu den endlichen Parameterbestimmungen.

G. Verbindungen mit Radikal BX_3.

Salpeter, KNO_3 *III*.

F. T. W. Barth, *Die Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 448—450.

Substanz: Durch schnelle Abkühlung gelingt es, die Salpetermodifikation, die sich bei höheren Drucken und hoher Temperatur bildet, metastabil zu erhalten.

Röntgenmethoden: Laue- und Pulveraufnahmen mit *Fe*- und *Cu*-Strahlung.

Ergebnisse: Rhomboedrische Zelle, mit: $a = 4{,}365$ Å; $\alpha = 76°\ 56'$ (bei 120°). Raumgruppe: $C_{3v}^5 - R\,3\,m$. $Z = 1$. Die K^+-Ionen liegen in den Ecken (0 0 0), das *N*-Atom in (*a*) *x x x*, mit $x_N = 0{,}56$; die *O*-Atome in (*b*) *x x z*, *x z x*, *z x x*, mit $x_O = 0{,}45$; $z_O = 0{,}78 \pm 0{,}02$. Der Abstand $K - O$ beträgt 2,95 Å.

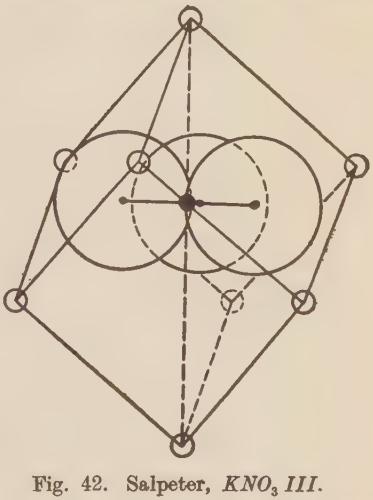


Fig. 42. Salpeter, KNO_3 *III*.

Bauprinzipien: Die Nitratgruppe ist flach gebaut, wie die Anionen des Calcit-(GO_1-)Typs. Die Struktur weicht aber insofern von dieser ab, als sich das Nitrat-Ion nicht im Mittelpunkt der Zelle befindet, sondern um 6% höher gelegen ist. So erhalten die *K*-Ionen die ihnen eigentümliche Koordinationszahl 9.

Die von Finbak und Hassel[1]) vorgeschlagene Calcit-Struktur, die den Anlaß zu der vorliegenden Veröffentlichung gegeben hat, wird abgelehnt.

Berylliumcarbonat, $BeCO_3 \cdot 4\,H_2O$.

G. Venturello, *Carbonato neutro e carbonati basici di berillio.* Gazz. chim. Ital. **69** (1939) 73—86.

Bei der chemischen Untersuchung der basischen und neutralen Carbonate des Berylliums wird auch das Pulverdiagramm des $BeCO_3 \cdot 4\,H_2O$ mit *Cu*-Strah-

[1]) C. Finbak, O. Hassel, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 75.

lung aufgenommen. Die Auswertung mit Hilfe der Hullschen Kurven ergibt ein hexagonales Gitter mit $a = 5{,}12$ Å; $c = 15{,}77$ Å; $c : a = 3{,}08$.

Natriumhydrogencarbonat, $NaHCO_3$ und $NaDCO_3$.

J. M. Robertson, A. R. Ubbelohde. *Titel und Methodik der Arbeiten s. bei Oxalsäuredihydrat*, S. 251.

Es wird gezeigt, daß sich durch den Einbau des Deuteriums an Stelle von Wasserstoff eine geringe anisotrope Vergrößerung des Kristalls ergibt.

Inder-Ascharit und Camsellit, $(Mg, Mn)HBO_3$.

T. N. Agafonova and E. W. Isküll, *Identity of the Inder Ascharite and Camsellite.* C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **22** (1939), 325—326.

Das von Gruner[1]) angegebene Pulverdiagramm von Camsellit wird mit eigenen Pulveraufnahmen von Inder-Ascharit verglichen und damit die Identität beider Mineralien festgestellt.

Artinit, $Mg_2[(OH)_2 \mid CO_3]\,3H_2O$.

H. Heritsch und F. Machatschki, *Kristallsystem und Gitterkonstanten von Artinit.* Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1939**, 65—69.

Substanz: Nadelige Kristalle aus Kraubath in Steiermark[2]).

Röntgenmethoden: Drehkristall-, Weißenberg- (Äquator-) Aufnahmen um die Nadelachse. Laue-Aufnahmen $\perp$ zur Nadelachse. *Cu*-Strahlung.

Zelle: Die Aufnahmen erweisen monokline Symmetrie[3]). Die Zelle hat folgende Abmessungen: $a = 8{,}33$ Å; b (Nadelachse) $= 3{,}14$ Å; $c = 6{,}20$ Å; $\beta = 99° 45'$; $a : b : c = 2{,}653 : 1 : 1{,}975$. σ_{exp} (Schwebemeth. mit Thouletscher Lösung) $= 2{,}04$. Daraus $Z = 1$ und $\sigma_x = 2{,}024$.

Auslöschungen und Raumgruppe: $(h\ 0\ l)$ wird in allen Ordnungen gefunden. Für $(0\ k\ l)$ kann die Statistik nicht erbracht werden. Es müssen folgende Raumgruppen diskutiert werden: $C^1_{2h} - P\,2/m$; $C^2_{2h} - P\,2_1/m$; $C^1_2 - P\,2$; $C^2_2 - P\,2_1$ und $C^1_s - P\,m$. — Die Zähligkeiten der Punktlagen — es müssen für die CO_3-Gruppe und eine H_2O-Gruppe einzählige Lagen vorhanden sein — schließen $C^2_{2h} - P\,2_1/m$ und $C^2_2 - P\,2_1$ aus. Aus Symmetriegründen (für die CO_3-Gruppe) wird auch $C^1_{2h} - P\,2/m$ zurückgewiesen. Es bleiben $C^1_s - P\,m$ und $C^1_2 - P\,2$ zur Wahl, zwischen denen ein Entscheid nicht getroffen wird.

Es wird aber bemerkt, daß auf den Drehkristallaufnahmen ein schwach und kontinuierlich geschwärzter Streifen zu sehen ist. Möglicherweise muß also die Länge der b-Achse verdoppelt werden. — Ein Strukturvorschlag kann einstweilen nicht gemacht werden.

---

[1]) J. W. Gruner, Amer. Mineralogist **17** (1932) 509. SB II, 405.

[2]) H. Meixner, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1938**, 13.

[3]) M. Fenoglio, Atti Acad. Lincei **24** (1936), 219. SB V, 158, konnte die Symmetrie nicht mit Sicherheit feststellen, fand jedoch für die b-Achse die gleiche Länge, 3,14 Å.

Neodymbromat-Enneahydrat $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$.

L. Helmholz, *The crystal structure of neodymium bromate enneahydrate, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1544—1550.

Substanz: Die Einkristalle werden hergestellt, indem eine heiße Bariumbromatlösung einer Neodymsulfatlösung hinzugefügt wird, das Gemisch wird gefiltert und langsam eingedampft. Das Neodymsulfat wird aus käuflichem Neodymoxalat und Schwefelsäure, bei mehrfacher Umkristallisation gewonnen. Das Präparat ist nicht ganz rein von anderen seltenen Erden. Kristallgrößen $4 \times 4 \times 10$ mm. Schmp. 68°. $\sigma_{exp}^{20°} = 2{,}79$. Kristallographisches Achsenverhältnis $a : c = 1{,}74$. Die Kristalle zeigen Pyroelektrizität in Bezug auf die c-Achse.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen parallel und senkrecht zur c-Achse. Schwenkaufnahmen mit CuK_α-Strahlung, aus denen die Intensitäten durch Schätzung gewonnen werden.

Zelle: Hexagonale Zelle, mit: $a = 11{,}73 \pm 0{,}02$ Å; $c = 6{,}76 \pm 0{,}02$ Å; $c : a = 0{,}5763$ ($= 1 : 1{,}736$). Aus der angegebenen Dichte folgt $Z = 2$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Laue-Symmetrie erweist sich zu $D_{6h} - 6/m\,m\,m$. Als Auslöschungen werden $(h\,h\,\overline{2h}\,l)$ für ungerades l festgestellt, so daß die Raumgruppen $D_{6h}^4 - C\,6/m\,m\,c$, $D_{3h}^4 - C\,\bar{6}\,2\,c$ und $C_{6v}^4 - C\,6\,m\,c$ möglich sind. Der Nachweis der Polarität entscheidet für die letztgenannte.

Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien sind bei $G\,2_2$-Typ aufgeführt.

Herleitung: Die Gitterdimensionen werden aus den Laue-Aufnahmen errechnet. Für die Lage der beiden *Nd*-Atome kommt von den beiden zweizähligen Lagen nur die Lage (b) aus elektrostatischen und groben Intensitätsgründen in Frage. Dem freien Parameter z kann willkürlich der Betrag $^1/_4$ gegeben werden. Die untere Grenze für die x-Koordinate der Brom-Atome kann durch eine eindimensionale Patterson-Projektion auf die Gerade [1 2 $\bar{3}$ 0] aus der Intensität der $(h\ 0\ \bar{h}\ 0)$-Reflexe gewonnen werden, der Wert wird durch Betrachtung der $(h\,h\,\overline{2h}\,l)$-Intensitäten gestützt. Da hierdurch die Vorzeichen der F-Werte zu gewinnen sind, ist eine Fourier-Projektion auf die Basisebene möglich, was die x- und y-Koordinaten der O-Atome sowohl der BrO_3-Gruppen als auch des Wassers ergibt. — Aus der durch die basale Fourier-Projektion ersichtlichen x- und y-Lage der Atome und der weiteren, aus den $(0\ 0\ 0\ l)$-Intensitäten gezogenen Erkenntnis, daß eine Massenkonzentration in den Ebenene $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$ statthaben muß, lassen sich, zusammen mit Radiensummenberechnungen, Schlüsse auf die z-Koordinaten ziehen. Die so gewählten Koordinaten werden durch Vergleiche zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten bzw. F-Werten gerechtfertigt.

Bemerkungen: Die $Br - O$-Entfernung in der BrO_3-Gruppe mit 1,74 $\pm$ 0,07 Å stützt die von Hamilton bei der Struktur von $NaBrO_3$[1]) gefundenen Werte. — Bezüglich einer gewissen Unsicherheit in der Orientierung der BrO_3-Gruppen und ihrer Verursachung der Polarität der c-Achse, sowie eines statistischen Elementes, das in die Struktur dadurch hereingetragen wird, s. die Typenbeschreibung bei $G\,2_2$-Typ.

[1]) J. E. Hamilton, Z. Kristallogr. (A) **100** (1938) 104. SB VI, 93.

Salesit, $CuJO_3(OH)$.

Ch. Palache and O. W. Jarcll, *Salesite, a new mineral from Chuquicamata, Chile.* Amer. Mineralogist **24** (1939) 388—392[1]).

Substanz: Rhombische Prismen, durch Pyramiden begrenzt. Rhombisch-bipyramidal. $a : b : c = 0{,}4442 : 1 : 0{,}6241$. Gute Spaltbarkeit parallel (110). Zweiachsig negativ. Blau-grüne Färbung. $\sigma_{exp} = 4{,}77 \pm 0{,}05$.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. und 1. Schichtlinie) um [010] und [001](nur Äquator), mit CuK_α-Strahlung.

Zelle, Auslöschungen und Raumgruppe: Die rhombische Zelle hat: $a = 4{,}78$ Å; $b = 10{,}77$ Å; $c = 6{,}70$ Å; $a : b : c = 0{,}444 : 1 : 0{,}622$. $Z = 4$. Ausgelöscht sind: $(0\,k\,l)$ mit k = ungerade, $(h\,0\,l)$ mit $h + l$ = ungerade. Das sind die Auslöschungen von $D_{2h}^{16} - P\,b\,n\,m$[2]). $\sigma_x = 4{,}89$.

H. Verbindungen A_mBX_4.

Cäsiumfluorochromat, $CsCrO_3F$.

J. A. A. Ketelaar und E. Wegerif, *Die Kristallstruktur des Cäsiumfluorochromats* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 948.

An die Untersuchung des $KCrO_3F$[3]) wird die des $CsCrO_3F$ angeschlossen.

Substanz: Tetragonale Bipyramiden kristallisieren aus einer Lösung von Cäsiumbichromat in wässeriger Fluorwasserstoffsäure aus.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkaufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Ergebnisse: Die Substanz ist mit $KCrO_3F$ isomorph und kristallisiert im HO_4-(Scheelit-) Typ. Zellabmessungen: $a = 5{,}71_5 \pm 0{,}005$ Å; $c = 14{,}5 \pm 0{,}1$ Å; $c : a = 2{,}54$. $Z = 4$. $\sigma_x = 3{,}51$. Raumgruppe: $C_{4h}^6 - I\,4_1/a$.

Auch bei dieser Verbindung lassen sich neben dem *Cs* mit dem überragenden Streuvermögen die Parameter der 16-zähligen gemeinsamen Punktlage der *O*- und *F*-Atome nicht genau bestimmen.

Hanksit, $KNa_{22}[Cl\,|\,(CO_3)_2\,|\,(SO_4)_9]$.

L. S. Ramsdell, *Composition, space group and unit cell of Hanksite.* Amer. Mineralogist **24** (1939) 109—115. Vortragsreferat: Ebenda **23** (1938) 177[4]).

Substanz: Es wird zunächst mit chemischen und physikalischen Methoden nachgewiesen, daß Hanksit einer bestimmten Zusammensetzung entspricht, nämlich $9\,Na_2SO_4 : 2\,Na_2CO_3 : 1\,KCl$. Diese Komposition ist aber in der Schmelze nicht herstellbar, da sie sich bei der Schmelztemperatur zersetzt.

---

[1]) Die röntgenographische Untersuchung wurde von W. E. Richmond durchgeführt.

[2]) In der Originalarbeit steht irrtümlich $Pcmn$, die Richtigkeit der angegebenen Auslöschungen vorausgesetzt.

[3]) J. A. A. Ketelaar; E. Wegerif, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 1269. SB VI, 101 und Nachtrag zum HO_4-Typ, SB VI, 18.

[4]) s. SB VI, 98. Die Ergebnisse stimmen mit denen von B. Goßner und J. Koch überein. s. SB II, 444.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen längs der c-Achse, sowie längs der a- und b-Achse. Weißenberg-Aufnahmen, Äquator und Schichtlinien. Pulveraufnahmen.

Zelle: Die hexagonale Zelle hat: $a = 10{,}46$ Å; $c = 21{,}18$ Å; $c : a = 2{,}02$. $\sigma_{exp} = 2{,}56$; $\sigma_x = 2{,}57$. $Z = 2$, d. h. $18\,Na_2SO_4 \cdot 4\,Na_2CO_3 \cdot 2\,KCl$.

Raumgruppe: Aus den Laue-Aufnahmen folgt die Laue-Symmetrie $C_{6h} - 6/m$, die den Symmtrieklassen $C_{6h} - 6\,m$; $C_6 - 6$ und $C_{3i} - 3$ gemeinsam ist. Die Weißenberg-Aufnahmen erweisen aber das Vorhandensein einer zweizähligen Schraubenachse, was eine Reihe von Raumgruppen dieser Symmetrieklassen ausmerzt. Es bleiben übrig: $C_6^6 - C\,6_3$ und $C_{6h}^2 - C\,6_3/m$. Da piezoelektrische und pyroelektrische Versuche ein negatives Resultat ergeben, muß die letztere als die wahrscheinlichste gelten.

Punktlagen: Ein Versuch, die 44 Na, 18 SO_4, 4 CO_3 und 2 KCl zu lokalisieren, wird als aussichtslos nicht angestellt.

Weiter werden Betrachtungen über Analogien mit der Struktur von Na_2SO_4 angestellt. Diese Verbindung hat mehrere Modifikationen[1]), von denen eine, die Modifikation I, mit Na_2CO_3 von 0 bis 75 Molprozent eine Mischungsreihe bildet, unter Erhaltung der Na_2SO_4-Struktur. Das Achsenverhältnis in dieser Mischungsreihe ist 1,34, also ein anderes als bei Hanksit. Aus geschmolzenem Hanksit ist nun das KCl entwichen, es bleibt eine Zusammensetzung $9\,Na_2SO_4 : 2\,Na_2CO_3$. Das Röntgenbild dieses Körpers zeigt mit dem des Hanksit übereinstimmende Linien. Die Indizierung zeigt, daß bei ihr die Indizes h und k verdoppelt, der Index l verdreifacht werden müssen, damit die Linien denen des Hanksit entsprechen. Das führt darauf, dem Hanksit eine zwölfmal so große Zelle, wie dem Na_2SO_4 und mit analoger Struktur zuzuschreiben. Nach dieser Erklärung ist die Hanksitstruktur also eine Überstruktur von Na_2SO_4. die Na_2CO_3- und KCl-Molekeln sind nicht regellos in dem Gitter verteilt. Doch können nähere Angaben über die Plätze nicht gemacht werden.

Natrochalcit, $NaCu[OH\,|\,(SO_4)_2] \cdot H_2O$.

Ch. Palache, *Kroehnkite and Natrochalcite from Chile*. Amer. J. Sci. **237** (1939) 447—455.

Substanz: Monoklin-prismatische Kristalle, deren Vermessung $a : b : c = 1{,}4239 : 1 : 1{,}2140$ ergibt; $\beta = 118°\ 42^1/_2'$. Die Dichte wird zu 3,49 ± 0.02 bestimmt.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um [001 und [010][2]).

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 8{,}74$ Å; $b = 6{,}15$ Å; $c = 6{,}53$ Å; $\beta = 118°\ 42^1/_2'$; $a : b : c = 1{,}422 : 1 : 1{,}211$, in Übereinstimmung mit der kristallographischen Messung. $Z = 4$, woraus $\sigma_x = 3{,}54$ folgt.

Auslöschungen und Raumgruppe: Folgende Auslöschungen werden bemerkt: $(h\,k\,l)$ mit $h + k =$ ung., $(h\,0\,l)$ mit $h =$ ung., $(0\,k\,0)$ mit $k =$ ung. Das führt auf $C_{2h}^3 - C\,2/m$.

[1]) F. C. Kracek, C. J. Ksanda, J. physic. Chem. **34** (1930) 1741. s. SB II, 422.

[2]) Die Röntgenbestimmungen sind von W. E. Richmond ausgeführt.

Kröhnkit, $Na_2Cu[SO_4]_2 \cdot 2\,H_2O$.

Ch. Palache, *Kroehnkite and Natrochalcite from Chile.* Amer. J. Sci. **237** (1939) 447—455.

Substanz: Der Kristall ist monoklin-prismatisch, seine Vermessung gibt: $a : b : c = 0{,}4586 : 1 : 0{,}4357$; $\beta = 108° 30'$. Nach (010) vollkommen spaltbar, nach $(\bar{1}01)$ sehr unvollkommen. $\sigma_{exp} = 2{,}90 \pm 0{,}02$.

Röntgenmethoden: Die Röntgenmethoden sind Einkristallaufnahmen an einem 1 mm langen und 0,5 mm dicken Exemplar (wohl Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen, s. Natrochalcit). Strahlung nicht genannt[1]).

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 5{,}78$ Å; $b = 12{,}58$ Å; $c = 5{,}48$ Å; $\beta = 108° 30'$; $a : b : c = 0{,}4593 : 1 : 0{,}4359$, übereinstimmend mit der morphologischen Vermessung. $Z = 2$, daraus $\sigma_x = 2{,}95$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind: $(h\,0\,l)$ mit $l =$ ung., $(0\,k\,0)$ mit $k =$ ung., $(0\,0\,l)$ mit $l =$ ung. Daraus folgt: $C_{2h}^5 - P\,2_1/c$.

Antlerit, $Cu_3[(OH)_4 \mid SO_4]$.

Ch. Palache, *Antlerite,* Amer. Mineralogist **24** (1939) 293—302[1]).

Substanz: Kristall aus Remolinos, Chile, 1 mm lang, 0,5 mm dick. Rhombisch-bipyramidal. Positive Doppelbrechung. Dichte: $\sigma_{exp} = 3{,}88 \pm 0{,}005$.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um [100] und [010].

Zelle, Auslöschungen und Raumgruppe: Die rhombische Zelle hat: $a = 8{,}22$ Å; $b = 11{,}97$ Å; $c = 6{,}02$ Å; $a : b : c = 0{,}687 : 1 : 0{,}503$, identisch mit der kristallographischen Vermessung. $Z = 4$, $\sigma_x = 3{,}93$. Beobachtet werden die Auslöschungen: $(0\,k\,l)$ für $k + l =$ ungerade, $(h\,0\,l)$ für $h =$ ungerade, was auf die Raumgruppe $D_{2h}^{16} - P\,n\,a\,m$ führt.

Brochantit, $Cu_4[(OH)_6 \mid SO_4]$.

1. Ch. Palache, *Brochantite.* Amer. Mineralogist **24** (1939) 463—481. ***X-ray study of Brochantite by W. E. Richmond.***

Substanz: Der morphologische Teil der Arbeit befaßt sich mit Brochantitkristallen sehr verschiedener Herkunft (über 20 verschiedene Exemplare), deren Symmetrie als monoklin festgestellt wird. Sehr häufige Verzwillingung. — Zur Röntgenuntersuchung wird ein nicht verzwillingtes Exemplar nicht angegebener Herkunft verwendet, Größe etwa 0,5 mm in jeder Richtung.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um die [010]-Richtung, Äquator und erste Schichtlinie, sowie Äquator-Weißenberg-Aufnahme um [001]. Strahlung nicht angegeben.

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 13{,}05$ Å; $b = 9{,}83$ Å; $c = 6{,}01$ Å; $\beta = 103° 22'$; $a : b : c = 1{,}328 : 1 : 0{,}611_5$, in guter Übereinstimmung mit den morphologischen Bestimmungen ($a : b : c = 1{,}3283 : 1 : 0{,}6135$; $\beta = 103° 21'$).

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Raumgruppe $C_{2h}^5 - P\,2_1/a$ folgt aus den Auslöschungen $(h\,0\,l)$ für $h =$ ung., $(0\,k\,0)$ für $k =$ ung. — Der Zellinhalt folgt aus der Dichte $\sigma_{exp} = 3{,}97$ zu $Z = 4$.

---

[1]) Die Röntgenbestimmungen sind von W. E. Richmond ausgeführt.

Bemerkungen: Die Originalarbeit gibt für c 5,85 Å an. Lauro, Per. Mineral. ***10*** *(1939) 331 Anm. 1 (s. d. nachfolgende Referat) macht aber darauf aufmerksam, daß dies fehlerhaft ist. Dies ist vielmehr* $d_{(001)}$. *— Ferner ist in der Originalarbeit die Raumgruppe druckfehlerhaft mit* C_2^5 *— P 2/a angegeben.)*

2. C. Lauro, *Brochantite della miniera di „Sa Duchessa" (Sardegna).* Per. Mineral. **10** (1939) 327—344.

Der untersuchte Kristall stammt aus der Grube Sa Duchessa, Sardinien.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen um [100], [010] und [001] mit *Mo*-Strahlung. Laue-Aufnahmen parallel [100] und [010], mit *Mo*-Strahlung. Pulveraufnahmen.

Ergebnisse: Der Kristall wird zunächst als rhombisch behandelt. Hierfür ergeben sich die Identitätsperioden: $a = 9{,}82$ Å; $b = 12{,}75$ Å; $c = 5{,}94$ Å. Dann wird eine andere Aufstellung gewählt, die der von Palache-Richmond (s. d. vorstehende Referat) entspricht und der Verzwillingung Rechnung trägt, und auf diese transformiert: $a_0 = 2\,b + c = [201]$; $b_0' = a_0 = [100]$; $c' = c = [001]$. Dann sind die Identitätsperioden $a_0 = 26{,}21$ Å; $b_0 = 9{,}82$ Å; $c_0 = 5{,}94$ Å. Das entspricht den Werten von Richmond[1]). Die a-Achse ist zu halbieren. Der Winkel wird von da übernommen: $\beta = 103° 22'$.

Die Dichte wird in Clerici-Lösung zu $\sigma_{exp}^{(24)} = 3{,}939$ bestimmt.

Kieserit, $MgSO_4 \cdot H_2O$.

G. Weinert, *Über den Kieserit von Wathlingen und die Raumgruppenbestimmung des Kieserits.* Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **75** (1939) 297—314. Naturwiss. **26** (1938) 410[2]).

Substanz: Kieserit vom Schacht Niedersachsen des Salzstocks Wathlingen-Hänigsen in Hannover, mit prismatischer oder pyramidaler Ausbildung. Vollkommen weiße und von Beimengungen freie Exemplare, Größe zwischen 3 und 30 mm, die goniometrisch vermessen werden. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{11\bar{1}\}$ und $\{11\bar{3}\}$, weniger vollkommen nach $\{111\}$, $\{101\}$ und $\{012\}$. — Zur Untersuchung nach den verschiedenen Röntgenmethoden werden geeignete Schliffe hergestellt.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen nach (001), Drehkristallaufnahmen um [100] [010], [001], [110], [011] und [101], Schwenkaufnahmen um [001] und [010] mit *Cu*-Strahlung (*Ni*-gefiltert) und Schiebold-Sauter-Aufnahmen um [010] mit *Mo*-Strahlung.

Zelle: Zunächst mit der kristallographischen Aufstellung zusammenfallende monokline Zelle, mit: $a = 6{,}89$ Å; $b = 7{,}69$ Å; $c = 13{,}5$ Å; $\beta = 91° 7{,}5'$; $a : b : c = 0{,}8960 : 1 : 1{,}7555$, die allseitig zentriert ist. Aus $\sigma_{lit} = 2{,}569$ folgt $Z = 8$.

Diese Zelle wird durch die Transformation: $h_1 = h$; $k_1 = k$; $l_1 = \frac{1}{2}(l - h)$ in eine basisflächenzentrierte übergeführt. Darin ist: $a_1 = 6{,}89$ Å; $b_1 = 7{,}69$ Å; $c_1 = 7{,}65$ Å; $\beta_1 = 117°53'$; $a_1 : b_1 : c_1 = 0{,}8960 : 1 : 0{,}9948$. Hierin ist $Z = 4$.

---

[1]) s. jedoch die von Lauro stammende Bemerkung im Ref. 1. Es ist irrtümlich für c der Ebenenabstand $d_{(001)}$ eingesetzt. Das läßt sich aus dem Achsenverhältnis und dem mitgeteilten Zellvolumen errechnen.

[2]) s. SB VI, 100.

Auslöschungen und Raumgruppe: An Auslöschungen werden — in der umgewandelten Zelle — gefunden: $(h_1\, k_1\, l_1)$ für $h_1 + k_1 =$ ung., $(0\, k_1\, 0)$ für $k_1 =$ ung., und $(h_1\, 0\, l_1)$ für $h_1 =$ ung. und $l_1 =$ ung. Somit folgt eindeutig $C_{2h}^6 - C\,2/c$.

Weiterhin erweist sich eine nochmalige Zellenumwandlung als logisch zweckmäßig, nämlich: $h_2 = \bar{h}_1$; $k_2 = \bar{k}_1$; $l_2 = l_1 + h_1$. Diese zweite Zelle, mit der ersten umgewandelten volumengleich, hat die Ausmaße: $a_2 = 6{,}89$ Å; $b_2 = 7{,}69$ Å; $c_2 = 7{,}52$ Å; $\beta_2 = 116°\,5{,}5'$; $a_2 : b_2 : c_2 = 0{,}8960 : 1 : 0{,}9779$. $Z = 4$. Dadurch werden die Hauptspaltbarkeiten von $\{11\bar{1}\}$ und $\{11\bar{3}\}$ zu $\{110\}$ und $\{111\}$, was logischer erscheint. Die geometrischen Beziehungen der drei Zellen zueinander werden erörtert und im reziproken und realen Gitter bildlich erläutert. Hieraus wird auch der pseudohexagonale Charakter der b-Achse deutlich.

Manganleonit, $K_2Mn[SO_4]_2 \cdot 4\,H_2O$.

H. Anspach, *Die Struktur von Mn-Leonit*. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 39—77.

Substanz: Die Gewinnung der Kristalle erfolgt durch Verdunsten einer Lösung äquivalenter Mengen von K_2SO_4 und $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$. Nach der c-Achse gestreckte, schwach rötliche Kristalle von tafeligem Habitus nach $\{100\}$, mit den Formen $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{310\}$, $\{201\}$, $\{111\}$. Unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und nach $\{001\}$. Häufige Verzwillingung nach $\{100\}$. An der Luft beständig, leicht wasserlöslich.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen mit *CuK*-Strahlung. Schwenkaufnahmen mit *Rh*-Strahlung. Weißenberg-Aufnahmen um die drei Zonenachsen mit *CoK*-Strahlung und mit *Rh*-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 11{,}986$ Å; $b = 9{,}57$ Å; $c = 9{,}95$ Å; $\beta = 85°$. $a : b : c = 1{,}2524 : 1 : 1{,}0397$. Aus $\sigma_{exp} = 2{,}313$ (Auftrieb in Benzol) folgt $Z = 4$. Die Zelle ist auf der (001)-Fläche zentriert.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind: $(h\, k\, l)$ für $h + k =$ ungerade, $(h\, 0\, l)$ für h, und $(0\, k\, 0)$ für $k =$ ungerade, woraus eindeutig $C_{2h}^3 - C\,2/m$ folgt.

Punktlagen, Parameter sowie *Bauprinzipien* siehe bei $H\,4_{2_3}$-Typ.

Herleitung: Die Intensitäten werden photometrisch gemessen. Es werden zunächst drei Patterson-Analysen in den Projektionen auf (001) (100) und (010) hergestellt, aus denen auf die Lage der schwereren Atome *Mn*, *K* und *S* geschlossen wird. Insbesondere wird für die *Mn*-Atome ein allseitig flächenzentriertes Gitter gefolgert. Für die SO_4-Gruppen wird regulär-tetraedrische Gestalt mit einem Abstand $S - O = 1{,}6$ Å postuliert. Aus Symmetrie- und Raumbedarfs-Überlegungen wird geschlossen, daß die senkrechte Verbindungslinie zweier Tetraederkanten parallel zur b-Achse liegen muß. Das Azimut um diese Drehachse wird durch Berechnung gefunden, indem die $F\,(h\, k\, 0)$-Werte für h und $k =$ ungerade bei verschiedenen Azimutwinkeln berechnet und mit den Beobachtungswerten verglichen werden. Zu diesen F-Werten können die Kristallwasseratome, die das *Mn*-Atom entsprechend seiner Eigensymmetrie $C_{2h} - 2/m$ umgeben müssen, nur wenig beitragen. Für die Lage der Wassermolekeln folgt durch Vergleich geeigneter Intensitäten ($(h\, 0\, 0)$, $(0\, k\, 0)$ und $(0\, 0\, l)$) sowie durch Fourier-Analysen mit Projektionen auf (010) (001) und (100) bei den mit der Eigensymmetrie $C_{2h} - 2/m$ des *Mn*-Atoms verträglichen

Lageannahmen, daß die vier Wassermolekeln ein Rechteck senkrecht zu Symmetrieebenen bilden müssen.

Bemerkungen: Die Struktur wird mit der der Tuttonschen Salze[1]) verglichen. Vergleichselement ist das allseitig flächenzentrierte Gitter, das die zweiwertigen Kationen in beiden Strukturen einnehmen, und die Umgebung dieser durch verzerrte Oktaeder der einwertigen Kationen. In den wasserhaltigen Alaunen[2]) ist das Gitter der dreiwertigen Ionen gleichfalls allseitig flächenzentriert und oktaedrisch von einwertigen Ionen umgeben. Auf weitere Analogien wird hingewiesen.

Caledonit, $Pb_5Cu_2[(OH)_6\ CO_3\ (SO_4)_3]$.

Ch. Palache and W. E. Richmond, *Caledonite*. Amer. Mineralogist **24** (1939) 441—445.

Substanz: Kristall aus Talisman Mine, Beaver Creek, Utah. Rhombisch-bipyramidal, $a : b : c = 0{,}3555 : 1 : 0{,}3263$ zweiachsig negativ. Vollkommene Spaltbarkeit längs (010). Zur Röntgenuntersuchung wird ein Einkristallstück abgespalten. — $\sigma_{exp} = 5{,}76 \pm 0{,}01$.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. 1. und 2. Schichtlinie) um die zur Spaltfläche (010) senkrechte Achse.

Zelle, Auslöschungen und Raumgruppe: Die rhombische Zelle hat: $a = 7{,}14$ Å; $b = 20{,}06$ Å; $c = 6{,}55$ Å; $a : b : c = 0{,}356 : 1 : 0{,}326_5$. $Z = 2$. Die Auslöschungen sind: $(0\,k\,l)$ mit $k + l =$ ungerade. Demnach Raumgruppe: $D_{2h}^{13} - P\,n\,m\,m$.

Monazit, $(La, Ce, Y)PO_4$.

W. Parrish, *Unit cell and space group of monazite*, $(La, Ce, Y)PO_4$. Amer. Mineralogist **24** (1939) 651—652.

Substanz: Monazitkristalle aus Llallagua, Bolivien, beschrieben von Gordon[3]), als durchsichtig und fleischfarben. $\alpha = 1{,}785$; $\beta = 1{,}787$; $\gamma = 1{,}840$ (alle $\pm 0{,}005$).

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen um die b- und c-Achse. Weißenberg-Aufnahmen um die b-Achse (0. 1. und 2. Schichtlinie), sowie um die c-Achse (Äquator). Ungefilterte CuK-Strahlung.

Zelle und Raumgruppe: Monokline Zelle, mit: $a = 6{,}782$ Å; $b = 6{,}993$ Å; $c = 6{,}445$ Å; $\beta = 76° 22'$; $a : b : c = 0{,}9698 : 1 : 0{,}9231$. $Z = 4$, womit sich $\sigma_x = 5{,}217$ errechnet. Dabei ist, der chemischen Analyse Gordons entsprechend, ein Kationenverhältnis von $4\,La : 4\,Ce : 1\,Y$ angenommen.

Die Ergebnisse stimmen zahlenmäßig mit denen von v. Gliszczynski überein[4]).

[1]) W. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) **78** (1931) 279. SB II. 436. und 93ff., $H\,4_1$-Typ.

[2]) J. M. Cork, Philos. Mag. (7) **4** (1927) 688. SB I. 392 und 369. $H\,4_2$-Typ.

[3]) S. G. Gordon, Not. Nat. Acad. Nat. Sci. Phila. **2** (1939) 17. Mai.

[4]) s. d. nachfolgende Referat.

Monazit, $CePO_4$; Krokoit, $PbCrO_4$.

S. v. Gliszczynski, *Beitrag zur „Isomorphie" von Monazit und Krokoit. Eine kritische Stellungnahme.* Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 1—16.

Zur Nachprüfung der im Schrifttum behaupteten Isomorphie von Monazit und Krokoit werden die Gitterkonstanten röntgenographisch nachgeprüft.

Turnerit-Monazit von Perdatsch (Schweiz) liegt in 3 mm großen Stücken vor. Drehaufnahmen um die drei Hauptachsen mit ungefilterter *Cu*-Strahlung ergeben die Abmessungen: $a = 6{,}782 \pm 0{,}010$ Å; $b = 6{,}993 \pm 0{,}009$ Å; $c = 6{,}455 \pm 0{,}008$ Å; $\beta = 76° 22{,}1' \pm 4{,}6'$; $a : b : c = 0{,}9698 : 1 : 0{,}9231$. Mit der Zahl $Z = 4$ ergibt sich $\sigma_x = 5{,}217 \pm 0{,}011$, gegen $\sigma_{\text{Litt}} = 4{,}8 — 5{,}5$. Die Raumgruppe $C_{2h}^5 — P\,2_1/c$ wird durch Schwenkaufnahmen um die b-Achse bestätigt.

Krokoit von Beresowsk (Ural) wird durch Drehaufnahmen mit *Fe*-Strahlung untersucht. Es wird gefunden: $a = 7{,}108 \pm 0{,}006$ Å; $b = 7{,}410 \pm 0{,}006$ Å; $c = 6{,}771 \pm 0{,}004$ Å; $\beta_{\text{Lit}} = 77° 33'$; $a : b : c = 0{,}9593 : 1 : 0{,}9138$. Mit $Z = 4$ findet sich $\sigma_x = 6{,}107 \pm 0{,}014$. Die Raumgruppe $C_{2h}^5 — P\,2_1/c$ des Krokoit wird nicht nachgeprüft[1]).

Bei einer tabellarischen Gegenüberstellung der Reflexintensitäten fallen einige erhebliche Abweichungen auf, die nicht von der verschiedenen Röntgenstrahlung verursacht sind. Es werden nun Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung von beiden Substanzen, sowie brasilianischem Monazit hergestellt, und auch von Xenotim, YPO_4 (tetragonal, HO_3-(Zirkon-) Struktur). Von letzterem wird auf Grund der Spaltbarkeiten (Drehung des Achsenkreuzes um 45°) und der Achsenverhältnisse eine kristallographische Verwandtschaft mit Monazit vermutet. Die vier Pulveraufnahmen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit, und es wird aus ihnen geschlossen, daß der Typ Monazit dem Typ Turnerit isomorph zugeordnet werden kann, ebenso der Typ Turnerit dem Typ Krokoit. Schwieriger aber ist die Zuordnung Monazit-Krokoit. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß gewisse Monazite magmatischen Ursprungs eine deformierte Xenotimstruktur zur Zeit ihrer Bildung besitzen, die erst allmählich in die eigentliche Krokoitstruktur übergeht.

Amblygonit, $LiAl[(F, OH) \mid PO_4]$;
Fremontit, $NaAl[(OH, F) \mid PO_4]$;
Graftonit und Repossit, $(Fe, Mn, Ca)_3[PO_4]_2$;
Karyinit, $(Pb, Mn, Ca, Mg)_3[PO_4]_2$.

H. Strunz, *Pulverdiagramme von Amblygonit, Fremontit, Graftonit, Repossit und Karyinit.* Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1939**, 248—251.

Pulveraufnahmen erweisen die Isomorphie von Amblygonit und Fremontit einerseits und die Gleichheit von Graftonit und Repossit andererseits, so daß der Name des letzteren überflüssig wird.

Das Pulverdiagramm von Karyinit erweist dessen völlige Verschiedenheit von Graftonit.

---

[1]) Zum Vergleich s. die in SB II, 448/449 aufgeführte Literatur.

Von Phosphosiderit werden Drehaufnahmen um die drei Hauptrichtungen und Pulveraufnahmen mit *FeK*-Strahlung gemacht. Aus diesen folgen die Zellenausmaße: $a = 5{,}28$ (5,30) Å; $b = 9{,}75$ (9,79) Å; $c = 8{,}71$ (8,67) Å; $\beta_{\text{Lit}} = 90°\ 36'$; $a : b : c = 0{,}542 : 1 : 0{,}893$. In Klammern sind die Werte von McConnell[1]) hinzugefügt. — An Auslöschungen wird nur $(0\,k\,0)$ mit ungeradem k festgestellt, so daß, gleichfalls in Übereinstimmung mit McConnell, $C_{2h}^2 - P\,2_1/m$ als wahrscheinliche Raumgruppe herausspringt, oder, wenn man den Kristall als zur monoklin-bisphenoidischen Klasse gehörig betrachtet, $C_2^2 - P\,2_1$. $\sigma_{\text{lit}} = 2{,}76$, woraus $Z = 4$.

Strengit von derselben Zusammensetzung wie Phosphosiderit, $FePO_4 \cdot 2\,H_2O$ hat die rhombische Zelle[2]): $a = 10{,}06$ Å; $b = 9{,}85$ Å; $c = 8{,}65$ Å; $a : b : c = 1{,}021 : 1 : 0{,}878$.

Die b- und c-Maße beider Mineralien sind sehr ähnlich, außerdem ist: $2\,a_{Ph} \cong a_{\text{Str}}$. Das legt die Vermutung nahe, daß der monokline Kristall und der rhombische durch „innere Verzwillingung" miteinander verbunden sind. Dabei wäre (100) von Phosphosiderit als „Zwillingsebene" zu denken. Die Raumgruppe von Strengit ist nach Kokkoros $D_{2h}^{15} - P\,c\,a\,b$, von welcher $C_2^2 - P\,2_1$, nicht aber $C_{2h}^2 - P\,2_1/m$ Untergruppe ist. (Strengit muß bei diesen Betrachtungen einer Achsentransformation gegen die Aufstellung von Laubmann und Steinmetz[3]) unterworfen werden.)

Von Variscit werden Pulveraufnahmen hergestellt, welche die Strukturgleichheit von Variscit mit Strengit und die Verschiedenheit von Phosphosiderit erweisen. — Der verwendete Variscit stammt von Meßbach und Ölsnitz bei Plauen, Montgomery in Arkansas, Fairfield und Lucin in Utah. Nach einer Achsentransformation[4]) ergibt sich ein dem Strengit entsprechendes Achsenverhältnis: $a : b : c = 1{,}0217 : 1 : 0{,}8918$.

Wenn auch bei Metavariscit eine Achsentransformation vorgenommen wird[3]), so findet sich ein dem Phosphosiderit entsprechendes Achsenverhältnis: $a : b : c = 0{,}5459 : 1 : 0{,}8944$. Die Isomorphie beider Mineralien ist wahrscheinlich.

Die angefügte Tabelle der Originalarbeit veranschaulicht das Ergebnis:

Monoklin		Rhombisch	
Metavariscit	$AlPO_4 \cdot 2\,H_2O$	Variscit	$AlPO_4 \cdot 2\,H_2O$
Phosphosiderit	$FePO_4 \cdot 2\,H_2O$	Strengit	$FePO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Wagnerit, $Mg_2[F \mid PO_4]$.

O. Kraus, F. Mußgnug, *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Wagnerit* $Mg(Mg, F)PO_4$. Naturwiss. **26** (1938) 801—802.

Substanz: Zur Verfügung steht ein gut ausgebildeter Kristall aus Werfen. *Röntgenmethoden*: Drehkristallaufnahmen. Strahlung nicht angegeben.

[1]) D. McConnell, Amer. Mineralogist **23** (1938) [10]. SB VI, 102. — s. auch das vorstehende Referat.

[2]) P. Kokkoros, Extr. Prakt. Acad. Athènes **13** (1938) 337. — H. Strunz, Z. Kristallogr. (A) **99** (1938) 513. SB VI, 112, wo gezeigt wird, daß Strengit mit Skorodit $FeAsO_4 \cdot 2\,H_2O$ isomorph ist.

[3]) H. Laubmann, H. Steinmetz, Z. Kristallogr. **55** (1920) 523.

[4]) Gegenüber der Aufstellung von E. S. Larsen und W. T. Schaller, Amer. Mineralogist **10** (1925) 23.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 11{,}90$ Å; $b = 22{,}51$ Å; $c = 9{,}63$ Å; $\beta = 108°\ 7'$; $a : b : c = 0{,}9512 : 1 : 0{,}7697$. Das röntgenographische Achsenverhältnis entspricht dem kristallographisch bestimmten des Schrifttums, wenn für diese Werte die b-Achse verdoppelt wird.

Raumgruppe: Die Indizierung der Reflexe führt auf die Raumgruppe C_{2h}^5 — $P\,2_1/c$. — Mit $\sigma_{exp} = 3{,}08$ ergibt sich $Z = 16$.

Wagnerit ist bekanntlich isomorph mit Triploidit[1]) und Sarkinit[2]).

Phosphorößlerit, $MgHPO_4 \cdot 7\ H_2O$.

G. Hägele und F. Machatschki, *Röntgenographische Untersuchungen an $MgHPO_4 \cdot 7\ H_2O$ (Phosphorößlerit)*. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1939**, 297—300.

Substanz: Die Substanz läßt sich auch synthetisch herstellen. Aus einer verdünnten Magnesiumsulfatlösung fällt Dinatriumphosphat einen amorphen Niederschlag aus, aus dem sich bei Zimmertemperatur bald zentimeterlange, nach [001] nadelige Kristalle bilden. (010) herrscht vor, dann noch (120), (140) und ($\bar{1}11$). Diese werden verwendet.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um [001] und [101] mit *Cu*-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 11{,}35$ Å; $b = 25{,}36$ Å; $c = 6{,}60$ Å; $\beta \sim 95°$; $a : b : c = 0{,}4475 : 1 : 0{,}2605$. Diese Zahlen stimmen vorzüglich mit denen überein, welche Friedrich und Robitsch[3]) am natürlichen Mineral feststellten. Mit $Z = 8$ erhält man σ_r 1,72, während die genannten Forscher $\sigma_{pyk} = 1{,}725 \pm 0{,}004$ fanden.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(h\,k\,l)$ für $k + l =$ ungerade, Zentrierung der a-Fläche anzeigend. $(0\,k\,0)$ für k, und $(h\,0\,l)$ für $h =$ ungerade. Das ergibt C_{2h}^6 — $A\,2/a$. Vergleiche mit $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, welches die gleiche Raumgruppe hat, befriedigen nicht, auch wenn dessen allseitig zentrierte Zelle passend umtransformiert wird[4]).

Apatitgruppe.

1. R. Klement, *Isomorpher Ersatz des Phosphors in Apatiten durch Silicium und Schwefel*. Naturwiss. **27** (1939) 57—58.

Es wird gezeigt, daß das Mineral Ellestadit aus den Komponenten durch Mischung und Sinterung bei 1200° hergestellt werden kann: $3\ Ca_2SiO_4 + 3\ CaSO_4 + CaF_2 = Ca_{10}F_2Si_3S_3O_{24}$. Die mit CuK_α-Strahlung hergestellten Pulveraufnahmen bilden hierfür den Beleg. Auch Mischverbindungen, die Phosphor enthalten, sind dieser Herstellung fähig.

[1]) P. Kokkoros, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1938**, 278. SB VI, 109.

[2]) G. Hägele, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1938**, 267. SB VI, 109.

[3]) O. M. Friedrich, J. Robitsch, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1939**, 142.

[4]) SB I, 389, Zeile 17 und 18 v. o. enthalten den Druckfehler, daß dort die 7 vor dem H_2O fehlt. Der Fehler ist auch in das Formelverzeichnis, S. 810 und 811 übergegangen.

2. G. Hägele, F. Machatschki, *Britholith — ein Cererdensilicat.* Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1939**, 165—167; Naturwiss. **27** (1939) 132, 133.

Auf Grund kristallchemischer Überlegungen wird erkannt, daß Britholith eine dem Apatit analoge Zusammensetzung hat. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen beweisen die Symmetrie C_{6h} — $6/m\ m\ m$. Vergleichend wird eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten von Fluorapatit, Ellestadit[1]), Britholith und Pyromorphit gegeben:

$Ca_5[F \mid (PO_4)_3]$	$a = 9{,}36$ Å;	$c = 6{,}88$ Å;	$c:a = 0{,}735$;
$Ca_5[(F, OH) \,.\, (Si\frac{1}{2}S\frac{1}{2}O_4)_3]$	$a = 9{,}53$ Å;	$c = 6{,}91$ Å;	$c:a = 0{,}725$;
$(Ce, Ca, Na)_5[(F, OH)\ ((Si, P)O_4)_3]$	$a = 9{,}61$ Å;	$c = 7{,}02$ Å;	$c:a = 0{,}735$;
$Pb_5[Cl, F \mid (PO_4)_3]$	$a = 9{,}65$ Å;	$c = 7{,}32$ Å;	$c:a = 0{,}730$.

3. J. Thewlis, G. E. Glock and M. M. Murray, *Chemical and X-ray analysis of dental, mineral and synthetic apatites.* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 358—363.

Substanz: Im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Zahnemaille von Mensch und Hund werden auch eine Anzahl von natürlichen (8) und synthetischen Apatiten untersucht. Die letzteren sind Hydroxyl-, Calcium — Magnesium — Hydroxyl- und Chlor-Apatit.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen durch Reflexion an den pulverisierten und zu Platten gepreßten Materialien mit ungefilterter Eisenstrahlung.

Ergebnisse: Aus der Tabelle der Originalarbeit werden hierunter nur die kristallographischen Daten wiedergegeben.

	a in Å	c in Å	$c:a$
Chlorapatit (synth.)	9,57	6,74	0,704
Menschliche Zahnemaille	9,41	6,87	0,730
Zahnemaille des Hundes	9,41	6,87	0,730
Hydroxylapatit (synth.)	9,41	6,87	0,730
Ca-Mg-Hydroxylapatit (synth.)	9,41	6,86	0,729
Quercylit	9,38	6,87	0,732
Fluor-Chlor-Apatit	9,37	6,86	0,732
Fluorapatit	9,36	6,87	0,734
Osteolith	9,33	6,87	0,736
Staffelit I	9,33	6,87	0,736
Podolit	9,32	6,87	0,737
Staffelit II	9,31	6,87	0,738
Francolith	9,31	6,87	0,738

Bereits aus der chemischen Analyse geht hervor, daß die Zahnemaille hauptsächlich aus Hydroxylapatit besteht, und diese Erkenntnis findet durch die röntgenographischen Ergebnisse ihre Bestätigung. Jedoch wird in der Zahnemaille noch ein kleiner Betrag CO_2 und Mg gefunden. Es wird der Meinung Ausdruck gegeben, daß das Mg in geringen Mengen das Ca im $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ zu ersetzen vermag, in gleicher Weise, wie auch noch andere Elemente, welche die chemische Analyse nicht erfaßt. Der Kohlenstoff aber, der auch in den anderen

[1]) Ausmaße nach D. Mc Connell, Amer. Mineralogist **22** (1937) 977.

untersuchten Apatiten deutlich nachgewiesen wird, wird als Carbonat anwesend vermutet, etwa als $CaCO_3$. Ausführlich wird diskutiert, ob der Kohlenstoff in der Form eines Carbonatapatites als $Ca_{10}CO_3(PO_4)_6$ gebunden sein könnte; gegen welche Ansicht aber gewichtige Bedenken ausgesprochen werden (Gitteraufweitung, Dichte u. a.).

4. H. Strunz, *Identität von Monit, Zeugit, Spodiosit und Apatit.* Naturwiss. **27** (1939) 423.

Pulveraufnahmen von Monit (Mona-Insel), Zeugit (Sembrero-Insel), beide in Westindien, sowie Spodiosit von der Nyttsta-Krangruva, Wermland (Schweden) sind mit denen von Apatit identisch. Spodiosit ist mit Apatit pseudomorph nach einem unbekannten Mineral.

Monetit von der Moneta-Insel (Westindien) $CaHPO_4$ zeitigt ein von Apatit abweichendes Pulverdiagramm.

Francolith.

E. B. Sandell, M. H. Hey and D. McConnell, *The composition of francolite.* Miner. Mag. **25** (1939) 395—401.

Ein Exemplar des British museum, von dem mit Sicherheit angenommen werden kann, daß es aus Wheal Franco stammt und das erste untersuchte, namengebende Stück ist, wird optisch, physikalisch, chemisch und röntgenographisch untersucht, mit dem Ergebnis, daß Francolith und Staffelith identische Mineralien sind. Dem ersteren Namen gebührt die Priorität. Die mit FeK_α-Strahlung ausgeführte Röntgenuntersuchung (Pulveraufnahme) führt zu den Abmessungen: $a = 9{,}34$ Å; $c = 6{,}89$ Å; $c : a = 0{,}738$. Der in der Analyse auftretende Kohlenstoff soll in die *Ca*- und *P*-Lagen des Apatitgitters eingehen, und dort in erster Linie CO_3-Gruppen wie in Calcit und Aragonit, in zweiter Linie CO_4-Gruppen mit tetraedrischer Anordnung bilden[1]).

Strontiumhydroxylapatit, $Sr_5[OH\,|\,(PO_4)_3]$.

R. Klement, *Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. IV. Strontiumhydroxylapatit.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 215—221.

In analoger Weise, wie Bleihydroxylapatit[2]) und Bariumhydroxylapatit[3]) wird auch Strontiumhydroxylapatit gewonnen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird ein Produkt hergestellt, indem ein stöchiometrisches Gemisch von 3 Mol $Sr_3(PO_4)_2$ und 1 Mol $SrCO_3$ 7 Stunden bei 1150° im wasserdampfhaltigen Luftstrom erhitzt wird.

Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung lassen sich hexagonal indizieren, mit: $a = 9{,}74$ Å; $c = 7{,}20$ Å; $c : a = 0{,}739$.

[1]) s. a. D. McConnell, Amer. Mineralogist **23** (1938) SB VI, 1. 103.

[2]) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 161. SB VI, 104.

[3]) R. Klement, P. Dihn, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938) 31. SB VI, 105.

Phosphorwolframsäure, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$,
Phosphormolybdänsäure, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$,
Kieselwolframsäure, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$,
Kieselmolybdänsäure, $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$,
Borwolframsäure, $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$.

O. Kraus, *Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen an einer neuen Hydratgruppe. Die 12-Heteropolysäuren. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kristallstruktur und der kristallchemischen Eigenschaften der Heteropolyverbindungen.* Z. Kristallogr. [A] **100** (1939) 394—413.

Über andere Hydrate solcher und analog gebauter Säuren und ihrer Salze hatte der gleiche Verfasser schon früher mehrfach gearbeitet[1]). Die Körper der vorliegenden Hydratstufe sind, wie aus den Abmessungen hervorgeht, isomorph, bilden trikline Kristalle und werden in Anlehnung an im Schrifttum vorhandene Herstellungsbedingungen (Temperatur, Säuregehalt u. a.) aus wässerigen Lösungen gewonnen.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen, mit Cu-Strahlung um die drei Hauptrichtungen.

Zelle und Raumgruppe: Die gefundenen Abmessungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Achsen spannen ein flächenzentriertes Elementarparallelepiped auf, mit der Raumgruppe $C_i^1 - P\,\bar{1}$ der triklinen Holoedrie. $Z = 8$.

	a	b	c	α	β	γ	σ	$a:b:c$
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$	20,48	19,32	22,48	95° 37′	95° 9′	90° 16′	4,71	1,0600 : 1 : 1,1636
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$	20,12	19,25	22,55	95° 17′	96° 37′	92° 53′	3,191	1,0452 : 1 : 1,1714
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$	20,47	19,38	22,40	95° 36′	94° 43′	90° 56′	4,78	1,0563 : 1 : 1,1558
$H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$	20,21	19,25	22,50	95° 12′	96° 38′	92° 42′	3,154	1,0504 : 1 : 1,1688
$H_5BW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$	20,40	19,27	22,37	96° 10′	93° 43′	90° 59′	4,76	1,0586 : 1 : 1,1608

Die vom Verfasser an dieser und den anderen genannten Schrifttumsstellen untersuchten Hydrate dieser Salze zeigen bemerkenswerte Strukturanalogien. Folgende, der vorliegenden Arbeit entnommene Tabelle weist dies auf:

	kubisch	triklin	rhombisch	trigonal	kubisch	tetragonal
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	$5\,H_2O$	$14\,H_2O$	$21\,H_2O$	$24\,H_2O$	$29\,H_2O$	—
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	—	$14\,H_2O$	—	$24\,H_2O$	$29\,H_2O$	—
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	$5\,H_2O$	$14\,H_2O$	—	$24\,H_2O$	—	$30\,H_2O$
$H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	—	$14\,H_2O$	—	$24\,H_2O$	—	$30\,H_2O$
$H_5BW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	$5\,H_2O$	$14\,H_2O$	—	—	—	$30\,H_2O$

Die folgende Diskussion erstreckt sich auf die strukturellen Verwandtschaften dieser Hydrate der allgemeinen Formel $H_m[XY_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, für die und ihre Salze zu einem großen Teil die Phosphorwolframsäure $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29\,H_2O$,

[1]) O. Kraus, Z. Kristallogr. [A] **91** (1935) 402, SB III, 466; **93** (1936) 379; 94 (1936) 256; SB IV, 212, 213; **96** (1937) 330. SB V, 107.

deren kubische Struktur von Bradley und Illingworth[1]) erforscht ist, als Strukturvorbild dienen kann. Bei einer Anzahl von $Z = 8$ der Molekeln im Elementarkörper besitzt sie eine kubische oder pseudokubische, allseitig flächenzentrierte Elementarzelle. Das komplexe Anion $[X\,Y_{12}O_{40}]$ und die großen „Wasserkationen" sind die Ursache der großen Einförmigkeit dieser Heteropolyverbindungen.

$Fe_5HSi_2W_{24}O_{84} \cdot 52\,H_2O$.

O. Kraus, *Die Basizität der Heteropolysäuren — ein Strukturproblem.* Naturwiss. **27** (1939) 740.

Substanz: Intensiv gelbgefärbte, tetragonale Blättchen von 2—3 mm Durchmesser und 0,5—1 mm Dicke. Kombination von {001} und $\{h\,0\,l\}$. Optisch anomal mit deutlich ein- und zweiachsigen Feldern, Charakter positiv.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahme parallel [001], sowie Schwenkaufnahmen um die Hauptachsen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Die Laue-Aufnahme erweist die Symmetrie C_4 — 4. Die Zelle hat die Ausmaße: $a = 12{,}18$ Å; $c = 18{,}82$ Å; $c : a = 1{,}5452$. Translationsgruppe Γ_t. $Z = 1$. $\sigma_x = 4{,}19$.

Die Zelle stimmt nach Größe und Form mit der des 30-Hydrates der zugehörigen Säure überein[2]): $a = 12{,}98$ Å. Es wird geschlossen, daß die Verbindung als das Eisensalz einer mindestens achtbasischen Kieselwolframsäure $H_8SiW_{12}O_{42} \cdot 28\,H_2O$ anzusehen ist.

Heteropolysäuren.

A. Ferrari e O. Nanni, *Ricerche sui sali degli eteropoli acidi. 1. Struttura dei fosfo- e degli arsenidodecamolibdati e dei fosfo- e degli arsenidodecawolframati di ammonio, di potassio e di tallio.* Gazz. chim. Ital. **69** (1939) 301—314.

Die Tabelle gibt die untersuchten Verbindungen samt deren, mit Kupferstrahlung auf Pulveraufnahmen festgestellten kubischen Gitterkonstanten, sowie den berechneten und teilweise gemessenen Dichten.

	a	σ_x	σ_{exp}
$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,80	4,027	3,45
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,83	6,026	5,66
$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,92	5,977	5,77
$K_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,70	4,171	3,73
$K_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,70	4,260	3,76
$K_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,72	6,328	—
$K_3AsO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,82	6,257	—
$Tl_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,60	5,332	—
$Tl_3As_5O_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,72	5,260	—
$Tl_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,89	7,040	6,46
$Tl_3AsO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$	11,92	7,072	—

[1]) A. J. Bradley, J. W. Illingworth, Proc. Roy. Soc. London [A] **157** (1936) 113. SB IV, 183 und $H\,4_{21}$-Typ, S. 56.

[2]) s. das vorstehende Referat, sowie die Anmerkung dazu. SB III, 466

Bei Erhitzung auf 140° wird das Wasser vollkommen ausgetrieben, ohne daß das Gitter sich verändert. Es wird geschlossen, daß das Wasser zeolithisch gebunden ist.

Adelit, $CaMg[OH|AsO_4]$, und Descloizit, $PbZn[OH|VO_4]$.

G. Hägele, *Adelit und Descloizit.* Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **75** (1939) 101—109.

Substanzen: Farbloser Adelitkristall aus Långban (Schweden), Descloizitkristalle aus Los Lamentos (Mexiko) und aus Deutsch-Südwestafrika.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um [100], [010], [001] und [110] mit *Cu*-Strahlung. Beide Mineralien werden nebeneinander untersucht, da die Raumgruppenbestimmung des Adelit der Hauptzweck der Arbeit ist, und dessen Daten auf den schon von Bannister und Hey[1]) untersuchten Descloizit bezogen werden sollen.

Zelle: Beide Minerale haben rhombische Zellen: Adelit: $a = 8{,}94\ (8{,}85)$ Å; $b = 7{,}47\ (7{,}43)$ Å; $c = 5{,}88\ (5{,}88)$ Å; $a : b : c = 1{,}196 : 1 : 0{,}787\ (1{,}191 : 1 : 0{,}791)$. In Klammern sind die nur wenig davon abweichenden älteren Bestimmungen von Aminoff[2]) hinzugefügt.

Descloizit: $b = 9{,}39$ Å; $c = 7{,}56$ Å; $a = 6{,}05$ Å; $b : c : a = 1{,}242 : 1 : 0{,}800$. Eine cyklische Achsenvertauschung ist zum Vergleich mit Adelit vorgenommen.

Die Übereinstimmung der Aufnahmen ist eindeutig ausgeprägt, was an zwei tabellarisch wiedergegebenen Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen um [001] und [010] gezeigt wird.

Auslöschungen und Raumgruppe: Für den Descloizit hatten Bannister und Hey aus den festgestellten Auslöschungen — $(h\,k\,0)$ für $h + k$ und $(h\,0\,l)$ für $l =$ ungerade — auf die Raumgruppe $D_{2h}^{16} - P\,m\,c\,n$ geschlossen. Auch hier können bei Descloizit keine Reflexe gefunden werden, die gegen die Auslöschungsbedingungen verstoßen. Dagegen werden für Adelit sämtliche Prismenreflexe ohne systematische Auslöschung gefunden, was die obige Raumgruppe unmöglich macht.

Der Verfasser schließt nun: Da bei sämtlichen Aufnahmen die Reflexe von $(h\,0\,0)$, $(0\,k\,0)$ und $(0\,0\,l)$ nur in geraden Ordnungen vorkommen, müssen die Raumgruppen $D_{2h}^1 - P\,m\,m\,m$; $D_2^4 - P\,2_1\,2_1\,2_1$ und $C_{2v}^1 - P\,m\,m$ in engere Wahl gezogen werden.

Bemerkung: *Dieser Schluß ist jedoch nicht bündig.* $D_2^4 - P\,2_1\,2_1\,2_1$ *ist die einzige der drei Raumgruppen, welche die genannten Auslöschungen als Bedingung verlangt. Die beiden anderen verlangen sie nicht, werden aber durch sie, wenn sie als akzidentell betrachtet werden, nicht ausgeschlossen. Wenn sie dann zur Diskussion gestellt werden, dann müßten folgerichtig auch* $D_2^1 - P\,2\,2\,2$; $D_2^2 - P\,2\,2\,2_1$ *und* $D_2^3 - P\,2_1\,2_1\,2$ *mit diskutiert werden. Den genannten sechs Raumgruppen ist gemeinsam, daß für die Prismenflächen aller drei Zonen (und auch für die allgemeinen Ebenen) keine Auslöschungsbedingung besteht.*

---

[1]) F. A. Bannister, M. H. Hey, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **23** (1933) 376. SB III, 473.

[2]) G. Aminoff, Kungl. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. (3) **11** Nr. 4 (1933) 24. SB III, 428.

Weiter wird nun D_{2h}^1 — $P\,m\,m\,m$ durch modellmäßige Betrachtungen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen, ebenso C_{2v}^1 — $P\,m\,m$, wegen Nichtübereinstimmung der damit berechneten Intensitäten mit den beobachteten.

Es bleibt D_2^4 — $P\,2_1\,2_1\,2_1$, für welche Raumgruppe noch spricht, daß sie eine Untergruppe von D_{2h}^{16} — $P\,n\,m\,a$ ist. Sie wird für beide Mineralien als die mit ziemlicher Sicherheit zutreffende erklärt.

Daß für Descloizit die genannten Auslöschungen und damit die holoedrische Raumgruppe gefunden wurden, wird so erklärt, daß die schweren Ionen Pb^{2+}; Zn^{2+} und V^{5+} mit ihren Lagen der Symmetrie der holoedrischen Raumgruppe genügen, und die kleine Verdrehung der VO_4-Tetraeder, durch welche diese Symmetrie vernichtet wird, infolge der relativ geringen Streuung der Sauerstoffionen nicht in Erscheinung tritt. Bei Adelit ist aber der Unterschied zu den Ca^{2+}-; Mg^{2+}- und As^{5+}-Ionen nicht so groß, und die wahre Symmetrie ist in den Röntgenaufnahmen erkennbar.

Descloizitgruppe, $AR^{[K\,VI]}[(OH, F)\ RO_4]$.

H. Strunz, *Mineralien der Descloizitgruppe. Konichalcit, Staszizit, Austinit, Duftit, Aräoxen, Volborthit, Pyrobelonit.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 496—506. Naturwiss. **27** (1939) 423.

Für eine Reihe von Mineralien wird die Zugehörigkeit zur Descloizitgruppe festgestellt, wo es angängig ist, mit Drehkristallaufnahmen, sonst mit Pulveraufnahmen, wobei sich die Identität verschiedener Mineralien ergibt. Die Ergebnisse werden in folgender Übersicht zum Ausdruck gebracht:

Adelit	$CaMg[OH \mid AsO_4]$	$a_0 = 5{,}88$; $b_0 = 8{,}85$; $c_0 = 7{,}43$. $a_0 : b_0 : c_0$[1]) $= 0{,}664 : 1 : 0{,}840$; $Z = 4$.
Austinit	$CaZn[OH \mid AsO_4]$	Rhombisch-bisphenoidisch, $a : b : c = 0{,}657 : 1 : 0{,}832$.
Higginsit	$CaCu[OH \mid AsO_4]$	$a_0 = 5{,}84$; $b_0 = 9{,}21$; $c_0 = 7{,}42$. $a_0 : b_0 : c_0 = 0{,}634 : 1 : 0{,}806$; $Z = 4$.
Duftit	$PbCu[OH \mid AsO_4]$	Nach Pulveraufnahmen analog Adelit.
Aräoxen	$PbZn[OH \mid (V, As)O_4]$	Nach Pulveraufnahmen analog Adelit.
Volborthit (Tangeit)	$CaCu[OH \mid VO_4]$	Nach Pulveraufnahmen analog Adelit.
Descloizit	$Pb(Zn, Cu)[OH \mid VO_4]$	D_{2h}^{16}; $a_0 = 6{,}05$; $b_0 = 9{,}39$; $c_0 = 7{,}56$. $a_0 : b_0 : c_0 = 0{,}644 : 1 : 0{,}805$; $Z = 4$.
Mottramit	$Pb(Cu, Zn)[OH \mid VO_4]$	Nach Pulveraufnahmen nahezu gleiche Gitterkonstanten wie Descloizit.
Pyrobelonit	$PbMn[OH \mid VO_4]$	$a_0 = 6{,}22$; $b_0 = 9{,}57$; $c_0 = 7{,}74$. $a_0 : b_0 : c_0$[1]) $= 0{,}650 : 1 : 0{,}809$; $Z = 4$.

Über eine monokline Gruppe, die mit der rhombischen eine isomorphe Doppelreihe bildet und mit dieser durch die Beziehung der „Morphotropie infolge innerer Verzwillingung" verknüpft ist, wurde vom gleichen Verfasser schon früher berichtet[2]) (Tilasit, Cryphiolith, Durangit, Titanit).

---

[1]) F. A. Bannister, M. H. Hey, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **23** (1933) 376. SB III, 473.

[2]) s. SB VI, 112.

Cäsiumtetrachlorocupriat, Cs_2CuCl_4.

D. P. Mellor, *The unit cell and space group of Cs_2CuCl_4.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 160—161.

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen um die drei Achsen des rhombischen Kristalls. Laue-Aufnahmen. Strahlung nicht angegeben.

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 9{,}69$ Å; $b = 12{,}23$ Å; $c = 7{,}58$ Å; $a : b : c = 0{,}7858 : 1 : 0{,}6148$, übereinstimmend mit dem goniometrisch bestimmten Achsenverhältnis.

Dichte aus der Schwebemethode in Methylenjodid-Jodoform $\sigma_{exp} = 3{,}42$. Daraus $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind: $(h\,0\,l)$ für $h =$ ungerade, $(0\,k\,l)$ für $k + l =$ ungerade. Pyroelektrizität ist nicht nachweisbar, die Flächenentwicklung weist auf Holoedrie. Danach wäre die Raumgruppe: $D_{2h}^{16} — P\,n\,a\,m$. Oder, wenn der Kristall nicht holoedrisch sein sollte, die Untergruppe $C_{2v}^{7} — P\,n\,m$.

Weiter ist die Strukturbestimmung nicht getrieben.

J. Verbindungen mit Radikalen BX_6.

Bleihexanitrocobaltat (III), $Pb_3[Co(NO_2)_6]_2$; Bariumhexanitrocobaltat (III), $Ba_3[Co(NO_2)_6]_2$.

A. Ferrari e L. Coghi, *Cobaltinitriti dei metalli bivalenti.* Gazz. chim. Ital. **69** (1939) 3—10.

Substanz: Die Verbindungen werden aus Lösungen des Natriumsalzes von Cobaltinitrit durch Hinzufügen löslicher Blei- und Bariumsalze hergestellt. Die Bleiverbindung zeigt gut ausgebildete Würfel, die Bariumverbindung hexagonale Plättchen, ohne Doppelbrechung, also offenbar abgeplattete Oktaeder.

Röntgenmethoden: Anscheinend Pulveraufnahmen.

Ergebnisse: Beide Substanzen sind isomorph, kristallisieren kubisch, mit den Gitterabständen und Dichten:

$Pb_3[Co(NO_2)_6]_2$: $a = 10{,}41$ Å; $\sigma_x = 3{,}785$.
$Ba_3[Co(NO_2)_6]_2$: $a = 10{,}57$ Å; $\sigma_x = 3{,}040$.

Struktur: Die Struktur läßt sich erklären, indem die der einwertigen Cobaltnitritverbindungen zugrunde gelegt wird, $Me_2^{I'}\,Me^{I''}[Co(NO_2)_6]$. Deren Struktur ist sowohl von Ferrari und Colla[1]), als auch von van Driel und Verweel[2]) untersucht worden. Man gelangt zu der Struktur der hier untersuchten zweiwertigen Verbindungen, wenn man in der aus der Fig. 43[3]) ersichtlichen Weise

[1]) A. Ferrari, C. Colla, Rend. Accad. Lincei (6) **17** (1933) 390; Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 504. SB III, 481.

[2]) M. van Driel, H. J. Verweel, Z. Kristallogr. [A] **95** (1936) 308. SB IV, 192. $J\,2_4$-Typ, SB IV, 65.

[3]) In der Originalarbeit sind die Figuren irrtümlich auf den Kopf gestellt. Spätere Berichtigung.

die Hälfte der von den einwertigen Kationen eingenommenen Plätze unbesetzt läßt. Die Coordinaten der Atome lassen sich dann folgendermaßen angeben:

4 *Co* in: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$;

24 *N*: Flächenzentrierte Gitter beginnen in:

$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} \pm x, \frac{1}{4}$, ↻, mit $x = 0{,}20$;

48 *O*: Flächenzentrierte Gitter beginnen in:

$\frac{1}{4} \pm z, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \pm z$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4} \pm z, \frac{1}{4} + y$;

$\frac{1}{4} \pm z, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \pm z$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4} \pm z, \frac{1}{4} - y$, mit $y = 0{,}10$; $z = 0{,}25$;

6 Me^{II} in $\frac{1}{2}\,0\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,0$; $0\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.

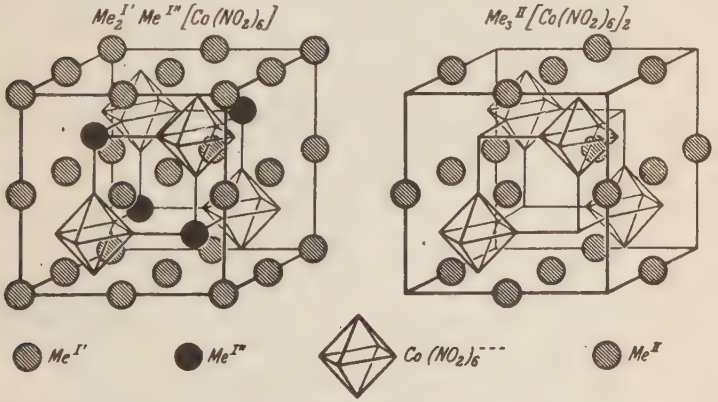


Fig. 43. Vergleich der Gitter von $Me_2^{I'}Me^{I''}[Co(NO_2)_6]$ und $Me_3^{II}[Co(NO_2)_6]_2$.

Eine Raumgruppe wird nicht angegeben[1]). Die der einwertigen Verbindungen wird mit O_h^5 — $F\,m\,3\,m$ angegeben, jedoch ist beim $J\,2_4$-Typ die Raumgruppe T_h^3 — $F\,m\,3$ benannt[2]). Mit den aufgeführten Atomlagen lassen sich Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den geschätzten bzw. photometrierten Intensitäten einer Pulveraufnahme erzielen.

Das vorhandene Kristallwasser, dessen Betrag schwankend ist, soll „zeolithisch" eingelagert sein.

Mischkristalle Kryolith-Tonerde, Na_3AlF_6—Al_2O_3.

E. Zintl und W. Morawietz, *Über die Mischkristalle des Kryoliths mit Tonerde.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 145—149.

Substanz: Kahlbaum-Tonerde und mineralischer Kryolith werden in verschiedenen Mengen in feingepulvertem Zustand im Platingefäß bei 1000—1100° zusammengeschmolzen.

---

[1]) Trotz der in der Figur ersichtlichen hohen Symmetrie dieses Aufbaus bereitet es Schwierigkeiten, die benannten Atomlagen in einer Raumgruppe unterzubringen (O_h^1 — $Pn\,3\,m$? O^2 — $P4_2\,3$? T_h^2 — $Pn\,3$?).

[2]) s. die Diskussion bei van Driel und Verweel, a. a. O.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Ergebnisse: Die Proben mit 5 und 10 Gew.% Tonerde zeigen keine Korundlinien, was ein Gemisch der nicht verschmolzenen Pulver tat. Dagegen zeigt die Probe von 15% Al_2O_3 schon die Korundlinien, wenn auch schwächer als die reinen Pulver. Die Grenze der Mischkristallbildung liegt also bei 10—15%.

Es zeigt sich, daß sowohl die Gitterkonstante als auch die Dichte des Kryoliths durch die Zumischung nicht geändert werden. Eine Rechnung ergibt, daß der 5%-Mischkristall 1,904 Moleküle Na_3AlF_6 und 0,207 Moleküle Al_2O_3 pro Elementarkörper enthält. Es hat also eine Substitution im Verhältnis 2,16 Al_2O_3 : 1 Na_3AlF_6 stattgefunden. Bei dem 10%-Mischkristall sind die entsprechenden Zahlen 1,802 Moleküle Na_3AlF_6 und 0,414 Moleküle Al_2O_3, also das Verhältnis der Substitution: 2,09 $\pm$ 0,1 Al_2O_3 : 1 Na_3AlF_6.

Rubidiumhexajodostannat, Rb_2SnJ_6; Caesiumhexajodostannat, Cs_2SnJ_6.

W. Werker, *Die Kristallstruktur des Rb_2SnJ_6 und Cs_2SnJ_6*. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 257—258.

Substanz: Zinntetrajodid wird bei milder Erhitzung in einer CO_2-Atmosphäre in alkoholischer Jodwasserstoffsäure gelöst, die Alkalijodide in Jodwasserstoffsäure. Die Lösungen werden vereinigt und die Komplexsalze kristallisieren als sehr dunkel gefärbte Oktaeder aus.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Ergebnisse: Aus den Aufnahmen ergibt sich für beide Verbindungen klar der $J\,1_1$-(K_2PtCl_6-) Typ. Gitterkonstanten und Parameter siehe Nachtrag zu diesem, S. 34.

Herleitung: Die Bestimmung des Jod-Parameters erfolgt wie üblich an Hand eines Intensitätenvergleichs.

Kaliumhexafluorogermanat, K_2GeF_6; Ammoniumhexafluorogermanat $(NH_4)_2GeF_6$.

J. L. Hoard and W. B. Vincent, *Structures of complex fluorides. Potassium hexafluogermanate and ammonium hexafluogermanate*. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2849—2852.

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen mit gefilterter CuK_α-Strahlung.

Zelle: Hexagonale Zelle. Das Kaliumsalz hat: $a = 5{,}62$ Å; $c = 4{,}65$ Å; $c : a = 0{,}827$. Dichte: $\sigma_x = 3{,}43$ gegen $\sigma_{pykn} = 3{,}32$. Das Ammoniumsalz hat: $a = 5{,}85$ Å; $c = 4{,}775$ Å; $c : a = 0{,}816$. Dichte: $\sigma_x = 2{,}60$ gegen $\sigma_{pykn} = 2{,}64$.

Raumgruppe: Beide Verbindungen zeigen die Symmetrie $D_{3d} - \bar{3}\,m$. Hieraus und aus der Abwesenheit systematischer Auslöschungen wird die Zulässigkeit der Raumgruppen: $C^1_{3v} - C\,3\,m$, $D^2_3 - C\,32$ und $D^3_{3d} - C\,\bar{3}\,m$ gefolgert, von denen die letztere als die der höchsten Symmetrie der weiteren Aufklärung zugrunde gelegt wird.

Punktlagen, *Parameter* und *Bauprinzipien* siehe bei $J\,1_{1s}$-Typ.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt durch Fourier-Projektionen auf die (1 1 $\bar{2}$ 0)- und (0 0 0 1)-Ebene, wobei die Intensitäten durch visuelle Schätzung im Vergleich mit einer selbst hergestellten Schwärzungsskala gewonnen werden. Ein tabellarischer Vergleich der F-Werte für beide Salze rechtfertigt die getroffene Parameterwahl.

Komplexe Cyanide.

R. Rigamonti, *Struttura e costituzione chimica di alcuni ferrocianuri.* Gazz. chim. Ital. **68** (1938) 803—809. — *Struttura dei cupriferrocianuri. — Nota III. Reazioni di doppio scambio tra cupriferrocianuri e cationi bivalenti.* Ebenda **68** (1938) 809—816.

Die Untersuchung dieser Gruppe von chemischen Körpern wird mit denselben Mitteln wie früher fortgesetzt[1]), und gezeigt, daß eine große Anzahl dieser Verbindungen die gleiche kubische Struktur besitzt[2]). Das gilt für folgende (in Klammern die Gitterkonstanten):

$K_2NiFe(CN)_6$ (9,96 ± 0,05 Å);
$Ni_2Fe(CN)_6$ (10,00 ± 0,05 Å);
$K_2CoFe(CN)_6$ (10,08 ± 0,05 Å);
$Co_2Fe(CN)_6$ (10,12 ± 0,05 Å).

Ferner kristallisieren die Ferrocyanide von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, ob mit oder ohne Alkali, in der gleichen Struktur, und besitzen folgende Gitterkonstanten (R = Alkali):

$R_2FeFe(CN)_6$: 10,2 Å;
$R_2CoFe(CN)_6$: 10,1 Å;
$R_2NiFe(CN)_6$: 9,98 Å;
$R_2CuFe(CN)_6$: 10,0 Å.

Die Ferrocyanide des Zinks und des Cadmiums haben eine niedrigere Symmetrie. Nur bei zwei solchen Verbindungen kann die typische kubische Struktur nachgewiesen werden: $K_2ZnFe(CN)_6$; mit: $a = 9{,}98$ Å, und $K_2CdFe(CN)_6$ mit $a = 10{,}03$ Å.

Dieselbe Struktur wie $FeKFe(CN)_6$ (Preußisch Blau, s. Keggin-Miles) mit $a = 10{,}2$ Å besitzt die Aluminiumverbindung $AlKFe(CN)_6$ mit: $a = 9{,}78$ Å.

Von niedrigerer Symmetrie sind die Verbindungen mit den Erdalkalielementen und Blei: $Ca_2Fe(CN)_6$; $Ba_2Fe(CN)_6$; $CaK_2Fe(CN)_6$; $BaK_2Fe(CN)_6$; $Pb_2Fe(CN)_6$; $CuCaFe(CN)_6$; $CuBaFe(CN)_6$; $CuSrFe(CN)_6$ und $CuMgFe(CN)_6$.

Komplexe Cyanide $Cu_3[Co(CN)_6]_2$; $Cu_2Cr(CN)_6$.

M. A. Rollier e E. Arreghini, *La struttura dei sali di rame di alcuni complessi cianici. — Nota I. Struttura dei sali di rame degli esacianuri del cobalto e del cromo.* Gazz. chim. Ital. **69** (1939) 499—508.

---

[1]) R. Rigamonti, Gazz. chim. Ital. **67** (1937) 137, 146. SB V, 101—102. (Nota I und II.)

[2]) J. F. Keggin, F. D. Miles, Nature **137** (1936) 577. SB IV, 190. s. die Figuren an dieser Stelle. — Auch: A. K. van Bever, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 1259. SB VI, 116 und $J\,2_5$-Typ, SB VI, 28.

Die Herstellung der Salze erfolgt nach den für diese komplexen Verbindungen üblichen Methoden. Die Analyse ergibt für das Kobaltsalz die Formel $Cu_3[Co(CN)_6]_2$, was dem Typus der von van Bever[1]) untersuchten Kupferferricyanide, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ entspricht. Das zweite Salz, mit der Formel $Cu_2Cr(CN)_6$ hat den Typus des von Rigamonti[2]) untersuchten $Cu_2Fe(CN)_6$.

Aus Pulveraufnahmen mit nickelgefilterter Cu-Strahlung ergibt sich für $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ die Kantenlänge des Elementarwürfels zu $a = 9{,}91 \pm 0{,}05$ Å, für $Cu_2Cr(CN)_6$: $a = 10{,}22 \pm 0{,}05$ Å.

Die Struktur beider Salze gehört auch dem charakteristischen Typ der komplexen Cyanide an, wie er von Keggin und Miles[3]), sowie von van Bever[1]) beschrieben ist. Der Zellinhalt ist für das erste Salz 2 Moleküle für das zweite 4 Moleküle, so daß beidemale 24 Cyangruppen zum Elementarkörper beigesteuert werden. Die Kationen sind statistisch mit Leerstellen auf die Lage (f) der Raumgruppe $O_h^5 - Fm3m$ verteilt.

Komplexes Cyanid $Cu_2Mn(CN)_6$.

M. A. Rollier e G. Cesoni, *La struttura dei sali di rame di alcuni complessi cianici. — Nota II. La struttura del sale di rame del manganese-esacianuro.* Gazz. chim. Ital. **69** (1939) 674—679.

Von der schwer herstellbaren Verbindung $Cu_2Mn(CN)_6$ glückt es, dünne Häutchen zu gewinnen, die mit Elektronenstrahlen durchstrahlt werden. Die Struktur ist die von $Cu_2Fe(CN)_6$[2]), die Zelle hat die Kantenlänge 10,14 Å ($\pm$ 1—2%) und den Molekelinhalt $Z = 4$.

K. Verbindungen mit komplizierteren Radikalen.

Zinckenit, $Pb_6Sb_{14}S_{27}$.

G. Vaux and F. A. Bannister, *The identity of zinckenite and keeleyite.* Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1938) 221—227.

Auf Grund von Drehkristallaufnahmen wird festgestellt, daß Zinckenit vom Wolfsberg im Harz und Keeleyit, von San José Mine, Oruro, Bolivien sowie von Nagybánya, Rumänien, identische Mineralien sind.

Aus Laue-Aufnahmen wird geschlossen, daß Zinckenit, der vielfach als rhombisch angesehen wird, in Wirklichkeit eine hexagonale Struktur besitzt. Anzeichen dafür, daß diese Hexagonalität durch Verzwillingung vorgetäuscht ist, können nicht gefunden werden. Die Zellausmaße werden zu: $a = 44{,}06$ Å; $c = 8{,}60$ Å bestimmt. Die Laue-Aufnahme senkrecht zur (0001)-Ebene zeigt keinerlei senkrechte Symmetrieebenen. Daraus wird die Raumgruppe $C_6^6 - C\,6_3$ oder $C_{6h}^3 - C\,6_3/m$ hergeleitet: $c : a = 0{,}195$.

---

[1]) A. K. van Bever, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 1259. SB VI, 116, und $J\,2_5$-Typ, SB VI, 28.

[2]) R. Rigamonti, Gazz. chim. Ital. **67** (1937) 137, 146. SB V, 100, 101.

[3]) J. F. Keggin, F. D. Miles, Nature **137** (1936) 577. SB IV, 190.

Der Arbeit ist eine Tabelle über Zinckenit und verwandte Mineralien beigefügt, die hier wiedergegeben sei:

Mineral	System	a in Å	b in Å	c in Å	Zellinhalt
Zinckenit	hexagonal	44,06	(76,31)	8,60	12 $Pb_6Sb_{14}S_{27}$
Sartorit[1])	monoklin ($\beta=90°$)	58,38	7,79	83,30	240 $PbAs_2S_4$
Chalkostibit	orthorhombisch	6,008	3,784	14,456	4 $CuSb_2S_4$
Emplektit	orthorhombisch	6,125	3,890	14,512	4 $CuBi_2S_4$

Bemerkungen: *J.-E. Hiller, Z. Kristallogr.* (*A*) **100** (1938), 128, *SB VI*, 85, *wählt die ursprüngliche Formel von Rose für Zinckenit, $PbSb_2S_4$ und bestimmt ihn rhombisch mit*: $a = 12{,}29$ *Å*; $b = 8{,}66$ *Å*, $c = 13{,}76$ *Å*; $Z = 8$.

Sartorit, $PbAs_2S_4$.

F. A. Bannister, A. Pabst and G. Vaux, *The crystallography of sartorite*. Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1939) 264—270. Amer. Mineralogist **24** (1939) 64. (Vortragsbericht.)

Substanz: Die untersuchten Mineralien stammen von Lengenbach, Binnental, Schweiz. Die strukturelle Identität einer Reihe von Exemplaren wird durch Drehaufnahmen nachgewiesen.

Röntgenmethoden: Drehaufnahmen um [100]; [010] und [001], ferner Schwenkaufnahmen mit besonders langer Expositionsdauer, auf denen schwache Zwischen-Schichtlinien auftauchen, die auf den Drehaufnahmen nicht zu sehen waren.

Zelle: Es ergibt sich eine monokline Zelle, mit $\beta = 90°$ und den Abmessungen: $a = 58{,}38$ Å; $b = 7{,}79$ Å; $c = 83{,}30$ Å; $a : b : c = 7{,}49 : 1 : 10{,}69$. Diese Zelle ist einer Pseudozelle von rhombischer Symmetrie übergelagert, welche die Maße hat: $a = 19{,}46$ Å; $b = 7{,}79$ Å; $c = 4{,}17$ Å; $a : b : c = 2{,}498 : 1 : 0{,}535$. Für diese letztere ist $Z = 4$ ($PbAs_2S_4$), und für die reale Zelle, die das 60fache Volumen hat, wird $Z = 240$. — Die Pseudozelle hat die Raumgruppe D_2^4 — $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Die Bestimmung der Raumgruppe der Realzelle wird nicht unternommen.

Anzeichen für Zwillingsbildung können röntgenographisch nicht bemerkt werden.

Sartorit wurde früher für isomorph mit Zinckenit, Chalkostibit und Emplektit gehalten. Die Untersuchungen (s. a. das vorangehende Referat) zeigen, daß das nur für Chalkostibit und Emplektit zutrifft (orthorhombisch).

Valeriit, $Cu_2Fe_4S_7$.

J.-E. Hiller, *Zur Kristallstruktur des Valeriits*. Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 425—434.

Substanz: Material aus dem Schwedischen Reichsmuseum, das einem andern, im Schrifttum beschriebenen aus der Auroragrube bei Kaveltorp völlig gleicht. Graphitähnliches Mineral von geringer Härte, vorzüglicher Spaltbarkeit

[1]) s. d. nachfolgende Referat.

nach der Basis, hohen Anisotropieeffekten. Chemische Analyse nicht eindeutig, vermutlich inhomogener Körper. Für möglich wird die Zusammensetzung $Cu_2Fe_4S_7$, aber auch $Cu_3Fe_4S_7$ erachtet.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Fe*-Strahlung. — Laue- und Drehkristallaufnahmen glücken nicht.

Zelle: Nur rhombische Indizierung führt zum Ziel, hexagonale wird ohne Erfolg versucht. Die rhombische Zelle hat: $a = 6{,}13$ Å; $b = 9{,}81$ Å; $c = 11{,}40$ Å; $a : b : c = 0{,}6247 : 1 : 1{,}1622$. Aus dem Verhältnis $b : a = 1{,}638$, welches dem Verhältnis der hexagonalen Haupt- und Nebenachse $\sqrt{3} = 1{,}732$ benachbart ist, wird auf Pseudohexagonalität geschlossen.

(*Bemerkung*: *Allerdings ist die Zahl 1,638 ein Rechenfehler, er heißt richtig*: $1{,}600_3$.)

Die Dichte wird aus der Schwebemethode zu $\sigma_{exp} = 3{,}09$ bestimmt. Daraus folgt für $Cu_2Fe_4S_7$: $Z = 2{,}23$; für $Cu_3Fe_4S_7$: $Z = 2{,}01$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Aus der Zusammenstellung von 15 Linien, die auf allen Aufnahmen auftraten, wird auf $D_{2h}^5 - P\,m\,m\,a$ oder $D_2^2 - P\,2\,2\,2_1$ geschlossen. Der beste mitgeteilte Film zeigt allerdings mehr Linien und keine systematischen Auslöschungen, so daß $C_{2v}^1 - P\,m\,m$; $D_2^1 - P\,2\,2\,2$ oder $D_{2h}^1 - P\,m\,m\,m$ folgen würden. Die angenommenen Auslöschungen sind nicht ausdrücklich aufgeführt.

Struktur und Herleitung: Aus der Spaltbarkeit wird auf ein Schichtengitter, d. h. auf eine parallele Spiegelebene oder Gleitspiegelebene geschlossen, woraus weiter Holoedrie gefolgert wird. Weiter wird eine Ähnlichkeit in der Anordnung der Schwefelatome mit der beim Molybdänglanz vermutet und die Lage der Atome der dieses Typs (*C* 7-Typ, SB I, 164) angeglichen. Die Diskussion auf dieser Grundlage schaltet $D_{2h}^1 - P\,m\,m\,m$ aus, und es bleibt $D_{2h}^5 - P\,m\,m\,a$, woraus sich folgender Strukturvorschlag ergibt:

4 *S* I in (*k*): $\frac{1}{4}\,y\,z$; $\frac{1}{4}\,\bar{y}\,z$; $\frac{3}{4}\,y\,z$; $\frac{3}{4}\,y\,\bar{z}$; mit $y_{S\,I} = \frac{1}{4}$; $z_{S\,I} = \frac{1}{10}$.
2 *S* II in (*f*): $\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,z$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\bar{z}$, mit $z_{S\,II} = -\frac{1}{10}$.
2 *S* III in (*e*): $\frac{1}{4}\,0\,z$; $\frac{3}{4}\,0\,\bar{z}$, mit $z_{S\,III} = -\frac{1}{10}$.
4 *S* IV in (*k*), mit $y_{S\,IV} = \frac{1}{8}$; $z_{S\,IV} = -\frac{5}{12}$.
2 *S* V in (*f*), mit $z_{S\,V} = \frac{5}{12}$.
8 *Fe* in (*l*): $x\,y\,z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\bar{x}\,y\,\bar{z}$; $x\,\bar{y}\,z$; $\frac{1}{2} - x, y, z$; $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z}$; $\frac{1}{2} + x, y, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z$, mit $x_{Fe} = \frac{1}{16}$; $y_{Fe} = \frac{3}{8}$; $z_{Fe} = \frac{2}{5}$.
4 *Cu* in (*i*): $x\,0\,z$; $\bar{x}\,0\,\bar{z}$; $\frac{1}{2} + x\;0\;\bar{z}$; $\frac{1}{2} - x\;0\;z$, mit $x_{Cu} = \frac{1}{16}$; $z_{Cu} = \frac{1}{10}$.

Mit diesen, durch Probiermethode gefundenen Parametern ergeben sich, von einer Ausnahme (016) abgesehen, gute Intensitätsübereinstimmungen. Als Abstände ergeben sich: $S - S = 3{,}30$; $3{,}60$; $3{,}63$; $Fe - Fe = 2{,}26$; $Cu - Cu = 2{,}72$; $Fe - S = 2{,}19$; $Cu - S = 2{,}43$, alles Å.

Als Unsicherheitsfaktor für diesen Strukturvorschlag wird gewertet, daß, obwohl die Raumgruppe $D_{2h}^5 - P\,m\,m\,a$ nur $(h\,0\,l)$ und $(h\,k\,0)$ für h = ungerade als ausgelöscht verlangt, auffallend wenig Linien auftreten.

Jamesonit, $Pb_8Fe_2Sb_{12}S_{28}$.

L. G. Berry, *Structural crystallography and composition of jamesonite.* Amer. Mineralogist 24 (1939) Dezemberheft 2, [3]. Vortragsreferat.

Kristalle aus Cornwall, Huanuni (Bolivien) und von der Itos Mine bei San Felipe de Oruro (Bolivien) geben übereinstimmende Pulveraufnahmen. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen erweisen monokline Symmetrie. Raumgruppe ist $C_{2h}^5 - P\,2_1/a$. $a = 15{,}68 \pm 0{,}05$ Å; $b = 19{,}01 \pm 0{,}05$ Å; $c = 4{,}03 \pm 0{,}01$ Å; $\beta = 91°\,48' \pm 30'$. Aus der gemessenen Dichte 5,63 folgt der Zellinhalt $Z = 2$ ($4\,PbS \cdot FeS \cdot 3\,Sb_2S_3$). $\sigma_x = 5{,}67$[1]).

Kaliumheptafluoroniobat (V), K_2NbF_7, Kaliumheptafluorotantalat (V), K_2TaF_7.

J. L. Hoard, *Structures of complex fluorides. Potassium heptafluocolumbate and potassium heptafluotantalat. The configuration of the heptafluocolumbate and heptafluotantalate ions.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1252—1259.

Substanz: Aus fluorwasserstoffsauren Lösungen werden Kristalle in Form von dünnen durchsichtigen Nadeln erhalten, Nadelachse ist die a-Achse. Die zur Aufnahme benützten Stücke haben 0,02—0,03 mm Stärke. Optische Untersuchung zeigt geringe, aber deutliche Abweichung von der im Schrifttum behaupteten rhombischen Symmetrie[2]).

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen über 15° und 5° mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Beide Substanzen haben die gleichen Gitterkonstanten. Es ergibt sich eine monokline pseudorhombische Zelle, mit: $a = 5{,}85$ Å; $b = 12{,}67$ Å; $c = 8{,}50$ Å; $\beta = 90°$; $a : b : c = 0{,}463 : 1 : 0{,}671$. $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Auslöschungen — ($h\,0\,l$) mit l und ($0\,k\,0$) mit k = ungerade — führen auf $C_{2h}^5 - P\,2_1/c$.

Punktlagen und Bauprinzipien s. bei $K\,6_2$-Typ.

Herleitung: Aus den geschätzten Intensitäten der ($0\,k\,l$)-Reflexe einerseits und der ($h\,k\,0$)-Reflexe andererseits wird zuerst eine Patterson-Projektion und sodann, nach Kenntnis der Vorzeichen der F-Werte aus diesen, eine Fourier-Projektion auf die (100)- bzw. (001)-Ebene gewonnen, aus denen dann die Koordinatenwerte entnommen werden. Diese befriedigen nach Korrektur die gefundenen Intensitäten. Der Vergleich ist nicht mitgeteilt.

Wismutalkalioxyhalogenide, $MeBi_3O_4X_2$ ($Me = Li, Na, Cd$; $X = Cl, Br, J$).

L. G. Sillén, *Röntgenuntersuchung von $LiBi_3O_4Cl_2$ und verwandten Stoffen.* Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 41—46.

Substanz: Wismutoxyd wird in dem geschmolzenen Alkalihalogenid bei 700° aufgelöst, nach langsamem Erkalten wird das überschüssige Alkalihalogenid herausgewaschen. Das gebildete Produkt weist farblose tetragonale Platten auf. Die quantitative Analyse des $LiBi_3O_4Cl_2$ erweist die formelmäßige Zusammensetzung.

Röntgenmethoden: Laue-, Dreh- und Pulveraufnahmen mit CrK_α-Strahlung.

---

[1]) s. a. SB VI, 85.

[2]) P. v. Groth, Chem. Krystallographie, Leipzig 1906. Tl. I, 574—575.

Zelle: Die Laue-Aufnahmen zeigen die Symmetrie D_{4h} — $4/m\,m\,m$. Die Dimensionen der Zellen sind in der Tabelle enthalten, in die auch die Abstände aufgenommen sind, sowie der einzige vorkommende Parameter z der Metallionen. Im ganzen sind sieben der obigen Formel entsprechende Substanzen untersucht:

	a	c	z	Me—X	Me—O	X—X	X—O	O—O
$LiBi_3O_4Cl_2$	3,840	12,03	$0{,}154 \pm 0{,}002$	3,29	2,24	3,84	3,57	2,72
$NaBi_3O_4Cl_2$	3,877	12,13	$0{,}157 \pm 0{,}003$	3,34	2,24	3,88	3,60	2,74
$LiBi_3O_4Br_2$	3,876	12,47	$0{,}157 \pm 0{,}002$	3,37	2,26	3,88	3,67	2,74
$NaBi_3O_4Br_2$	3,925	12,55	$0{,}160 \pm 0{,}004$	3,43	2,27	3,93	3,70	2,78
$Cd_2Bi_2O_4Br_2$	3,943	12,62	$0{,}160 \pm 0{,}005$	3,44	2,28	3,94	3,72	2,79
$LiBi_3O_4J_2$	3,941	13,19	$0{,}162 \pm 0{,}002$	3,51	2,29	3,94	3,84	2,79
$NaBi_3O_4J_2$	3,990	13,31	$0{,}165 \pm 0{,}010$	3,58	2,30	3,99	3,88	2,82

Auslöschungen und Raumgruppe: Außer den, ein flächenzentriertes Gitter anzeigenden Auslöschungen werden keine systematischen gefunden. Mit der für $LiBi_3O_4Cl_4$ gemessenen Dichte $\sigma_{exp} = 6{,}99$ ergibt sich aus den Zelldimensionen $Z = 1$, ($\sigma_x = 7{,}14$). Das führt auf die Raumgruppe: D_{4h}^{17} — $I\,4/m\,m\,m$.

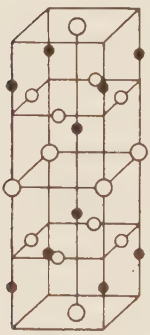


Fig. 44. Wismutalkalioxyhalogenide, $MeBi_3O_4X_2$.

Punktlagen: In dieser Raumgruppe wird den Atomen folgende Lage zugewiesen:

4 $Bi + Me$ in (e) $0\,0\,z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$;
$0\,0\,\bar{z}$, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$, mit z etwa $= 0{,}15$;
4 O in (d) $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$;
2 X in (b) $0\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$.

Herleitung: Die Lithium- und Sauerstoffatome haben in dem untersuchten $LiBi_3O_4Cl_2$ neben den Wismut- und Halogenatomen zu geringes Streuvermögen, um röntgenographisch lokalisiert werden zu können. Die drei Wismut-Atome, welche die Intensitäten im wesentlichen bestimmen, müssen über geradzählige Atomlagen regellos verteilt sein, dazu auch die Alkaliatome. Die vierzählige Lage (e) gibt die (geschätzten) Intensitäten gut wieder. Aus Raumgründen bleibt für die Halogenatome nur die Lage (b) übrig. Ebenfalls aus Raumgründen können die Sauerstoffatome nur in der Nähe der Lagen (d) liegen, doch bringt die exakte Festlegung in diesen Punkten einen zu großen Abstand von den Chlorionen mit sich. Auch die *Li*-Ionen sind in den *Bi*-Lagen nicht mit allen umgebenden Anionen in Berührung. Die Na^+- und Cd^{++}-Ionen sind jedoch von derselben Größe wie das Wismut. Die oben angegebenen Lagen und die Abstände in der Tabelle sind mit diesen Einschränkungen zu verstehen.

S. Silicate.

Bor-Kieselsäureglas.

J. Biscoe, C. S. Robinson and B. E. Warren, *X-ray study of boric-silica glass.* J. Amer. ceram. Soc. **22** (1939) 180—184.

Den vorangegangenen Untersuchungen über Borsäure-Natronglas[1]). Kieselsäureglas[2]) und Natronkieselsäureglas[3]) schließt sich jetzt eine über Bor-Kieselsäureglas und Pyrexglas an. Die Zusammensetzung der Proben, die in Stäbchenform von 1 mm Durchmesser durchstrahlt werden, zeigt die folgende Tabelle (in Gewichtsprozenten):

	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
Probe 1	15	85	—	—
Probe 2	30	70	—	—
Probe 3	45	55	—	—
Probe 4	60	40	—	—
Pyrexglas	81	13	4	2

Verwendet wird MoK_χ-Strahlung, die an einem Steinsalzkristall monochromatisiert ist. Expositionsdauer 10 bis 20 Stunden. Die Intensitäten werden mikrophotometrisch bestimmt, und aus den Intensitätskurven wird fourieranalytisch die radiale Verteilung errechnet. Aus den Maxima dieser Kurven und der von ihnen überdeckten Fläche wird, unter Zuhilfenahme der zugehörigen Kurven für reines B_2O_3 und reines SiO_2 das folgende Bild entworfen.

Jedes *Si*-Atom ist von vier Sauerstoffatomen im Abstand 1,62Å, jedes Boratom von drei Sauerstoffatomen in 1,39 Å regulär umgeben. Jedes Sauerstoffatom ist an zwei Kationen gebunden, entweder zwei *Si*-, oder zwei *B*- oder ein *Si*- und ein *B*-Ion. Das Netzwerk ist ein völlig ungeordnetes. Die Figur zeigt ein zweidimensionales Analogon, in welchem die *Si*-Atome, wegen der fehlenden dritten Dimension nur mit drei, die *B*-Atome nur mit zwei Sauerstoffatomen verbunden sind. — Die Pyrexglas-Kurven unterscheiden sich kaum von denen des reinen Kieselsäureglases, was bei dem überwiegenden Prozentsatz des SiO_2 nicht überrascht. Der Aufbau wird daher ähnlich sein,

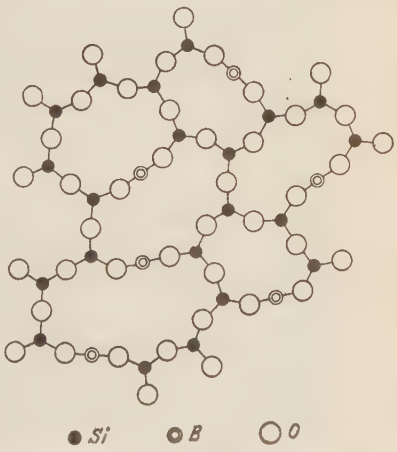


Fig. 45. Bor-Kieselsäureglas.

[1]) J. Biscoe, B. E. Warren, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 287. SB VI, 72.

[2]) B. E. Warren, J. Biscoe, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 49. SB VI, 133.

[3]) B. E. Warren, J. Biscoe, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 259. SB VI, 135.

und über die Anordnung der andern Komponenten kann nichts bündiges ausgesagt werden.

Die Verfasser bringen das entworfene Strukturbild in Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften der Gläser. Mit den Molekularvolumina 1,84 für B_2O_3 und 2,20 für SiO_2 kann für die untersuchten Proben ein Gang der Dichte errechnet werden, der sehr genau den Messungen entspricht. — Weiter wird die größere thermische Weichheit der Glassorten mit steigendem Borsäuregehalt durch die geringere Festigkeit der Bindung des Bors an Sauerstoff gegenüber der des Siliciums erklärt. Auch liegen die drei Sauerstoffbindungen beim Bor in einer Ebene, es fehlt die dritte Dimension der Bindung im SiO_4-Tetraeder.

Ein Schlußteil enthält hypothetische Betrachtungen über die Ursachen der geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kieselsäureglas in Vergleich mit den kristallinen Modifikationen Quarz, Tridymit und Cristobalit. Die Annahme, daß die thermische Ausdehnung auf ein Anwachsen des $Si-O$-Abstandes zurückzuführen sei, wird wegen der starken Bindung von vornherein zurückgewiesen.

Als einzig mögliche Ursache der Volumenzunahme wird Drehung der SiO_4-Tetraeder um etwelche Richtungen der $Si-O$-Bindung um kleine Beträge zugelassen. Nun wird gezeigt und an Figuren erläutert, daß bei kristalliner, also dem Wesen nach periodischer Struktur, solche Drehungen gruppenweise und alternativ in entgegengesetzten Richtungen unter Beibehaltung des konstanten $Si-O$-Abstandes möglich sind. Aus kleinen solchen Drehungen errechnen sich erhebliche Volumenzunahmen. Nicht aber sind solche gruppenweisen Drehungen im ungeordneten Netzwerk möglich. Eine kleine Drehung an einer bestimmten Stelle, die den $Si-O-Si$-Winkel durch entgegengesetzte Drehung benachbarter Gruppen zu verkleinern suchte, würde eine entsprechendes Anwachsen des gleichen Winkels bei anderen Sauerstoffatomen zur Folge haben. Das bedingt die thermische Starrheit des SiO_2-Glases mit seiner ungeordneten Struktur.

Zirkon, $ZrSiO_4$.

A. Bauer, Untersuchungen zur Kenntnis der spezifisch leichten Zirkone. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **75** (1939) 159—204.

Substanz: Als Untersuchungsmaterial dienen Zirkone von geringerer Dichte, nämlich grüne Zirkone von Ceylon ($\sigma = 3{,}910$ und $4{,}220$), ferner ein Zirkon der Dichte 3,972, einige gut ausgebildete Kristalle der Zirkonvarietät „Malakon" ($\sigma = 3{,}943$ bis $3{,}951$), und tiefrote durchsichtige Hyazinthe (normale Zirkone), gleichfalls gut ausgebildet, mit der Dichte 4,665 bis 4,73, aus Ceylon, Tasmanien, Madagaskar.

Die Substanzen werden schrittweise bis zu 1700° erhitzt und dabei der Gang ihrer Dichte nach der Schwebemethode (Clerici-Lösung) und durch Wägung bestimmt. Bis zur Temperatur von 1450° erhöhen sich die Dichten aller untersuchten Zirkone, jedoch diskontinuierlich. Bei „Überhitzung" über 1650° fällt die Dichte wieder ab. Dieses Verhalten wird durch parallelgehende röntgenographische Untersuchung geklärt.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen (Markröhrchen von 0,5—1 mm Durchmesser) mit nickelgefilterter Cu-Strahlung.

Ergebnisse: Die Ergebnisse sind in graphischer Form wiedergegeben. Sie bestehen darin, daß sich anfangs keine Linien oder wenigstens erst nach starker Überbelichtung einige sehr verwaschene Linien zeigen, daß aber, symbat mit der Erhitzung, Linien des kubischen Zirkondioxyds (s. Referat S. 87), sowie allmählich auch die des tetragonalen $ZrSiO_4$ auftreten, welch letztere bei den durch die Erhitzung erreichten hohen Dichten schließlich allein das Bild beherrschen. Bei den „Malakon"-Zirkonen und einer anderen Probe treten die ZrO_2-Linien gar nicht auf.

Dieser Befund wird durch parallel gehende Löslichkeitsversuche erhärtet. ZrO_2 und SiO_2 sind in starker Flußsäure leicht löslich, $ZrSiO_4$ dagegen nicht. — Analysen lassen erkennen, daß ein Unterschied in der Zusammensetzung der leichten und der normalen Zirkone nicht besteht. — Ferner zeigen die leichten Zirkone im Gegensatz zu den normalen einen starken radioaktiven Einschluß, was durch Einwirkung auf die photographische Platte nachzuweisen ist.

Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die ursprünglichen $ZrSiO_4$-Kristalle einer Isotropisierung durch die radioaktive Beimischung unterlegen sind, was das amorphe Röntgenbild am Anfang zeitigt. Bei genügend langer und genügend hoher Erhitzung erfolgt dann Rückbildung des $ZrSiO_4$-Gitters. — Bei Überhitzung zerfallen sowohl die normalen als auch die „normalisierten" leichten Zirkone, vom Verfasser als „Zirkonoide" bezeichnet, in SiO_2, das sich verflüchtigt, und zurückbleibendes ZrO_2. Dabei erhöht sich die Dichte auf 5,33, strebt also dem Wert des ZrO_2 zu.

Die — auch bildlich wiedergegebenen — Pulveraufnahmen des $ZrSiO_4$ lassen sich alle tetragonal mit $a = 6{,}58$ Å; $c = 5{,}93$ Å indizieren[1]). Eine andere Modifikation wird nicht aufgefunden. Das Einteilungsprinzip Stevanovics[2]) der Zirkone nach der Dichte läßt sich nicht aufrechterhalten.

Schizolith, $(Ca, Mn)_2NaHSi_3O_9$.

T. Ito, *The determination of lattice constants of triclinic crystals from one crystals setting. — Special case.* Z. Kristallogr. (A) **100** (1939) 437—439.

Nach der von Buerger[3]) entwickelten Methode werden für den vorliegenden Sonderfall, wo ein Winkel 90° beträgt, mit Hilfe von Weißenberg-Aufnahmen des Äquators, der 1. und 2. Schichtlinie um die b-Achse, mit CoK_α-Strahlung, die Gitterabmessungen von Schizolith bestimmt, und zwar zu:

$$a = 8{,}09 \text{ Å}; \quad b = 7{,}24 \text{ Å}; \quad c = 7{,}05 \text{ Å};$$
$$\alpha = 90°; \quad \beta = 95° 22'; \quad \gamma = 101° 56'$$
$$a : b : c = 1{,}116 : 1 : 0{,}974^4).$$

Bei Annahme gleicher Atomzahlen für Ca und Mn errechnet sich $\sigma_x = 2{,}90$ gegen $\sigma_{\text{litt}} = 2{,}97 — 3{,}05$.

---

[1]) HO_3-Typ, SB I, 345 (408).

[2]) S. Stevanovic, Z. Kristallogr. **37** (1903) 247.

[3]) M. J. Buerger, Z. Kristallogr. 88 (1934) 356; Amer. Mineralogist **22** (1937) 416.

[4]) s. SB II, 532. B. E. Warren, J. Biscoe, Z. Kristall. 80 (1931) 391.

Tremolit, Diopsid, Cristobalit.

E. Thilo, *Chemische Untersuchungen von Silicaten IX. Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 345—350.

Vollkommen klarer und farbloser Tremolit, $Ca_2Mg_5[(OH, F) \mid Si_4O_{11}]_2$, von Pizzo Forno (Schweiz) wird 72 Stunden auf 1100° erhitzt. Pulveraufnahmen mit ungefilterter *Fe*-Strahlung von diesem Tremolit, Diopsid und Cristobalit zeigen, daß sich der Tremolit in den $MgSiO_3$-Diopsid-Mischkristall und freie Kieselsäure umwandelt.

Darüber hinaus kann an Hand von Drehkristallaufnahmen mit gefilterter *Fe*-Strahlung gezeigt werden, daß die Richtung der $Si - O$-Doppelketten des Tremolits in der einfachen $Si - O$-Kette des Diopsid-Mischkristalls erhalten bleibt. Die Kriställchen der freiwerdenden Kieselsäure liegen vollkommen ungeordnet und haben die Struktur des Cristobalits.

Magnesiumsilicate.

E. Thilo und G. Rogge, *Chemische Untersuchungen von Silicaten. VIII. Mitteil.: Über die thermische Umwandlung des Anthophyllits $Mg_7[OH \mid Si_4O_{11}]_2$. Über die Polymorphie des Magnesiummetasilicates und über den Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit und Talk beim Erhitzen.* Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 341—362.

Zunächst werden die Vorgänge beim Erhitzen des natürlichen Anthophyllits untersucht, und zwar hauptsächlich ein Material aus Upper Providence, U.S.A. Ziemlich weiche, rosettenartig verwachsene Nadeln von 5—10 mm Länge. Die chemische Analyse stimmt mit der Bruttoformel $Mg_6Fe[OH \mid Si_4O_{11}]_2$ überein. Die Wasserabgabe wird gravimetrisch, die gleichzeitigen Strukturumwandlungen röntgenographisch verfolgt, letzteres durch Pulveraufnahmen mit ungefilterter Eisen-*K*-Strahlung. Die Substanz befindet sich auf 0,3 mm dicken Glasstäbchen, *NaCl* als Eichsubstanz.

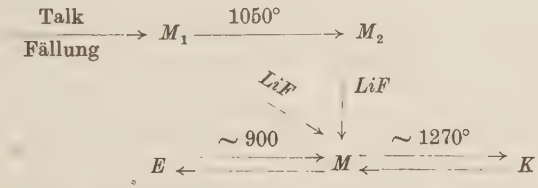
Es zeigt sich, daß sich der Anthophyllit bei der Wasserabgabe in Enstatit umwandelt. Bereits nach 35 Minuten bei 950° ist der Beginn der Umwandlung zu bemerken, nach 3 Stunden ist er deutlicher, nach 50 Stunden bei 1050° vollkommen. Beim Erhitzen über 1180° wird das Enstatitgitter weiter umgebildet, und zwar in die von Haraldsen[1]) beim Erhitzen von Talk zuerst beobachtete Form, die sich bei weiterem Glühen bis 1300° nicht weiter ändert. Diese Erscheinung wird an vier weiteren Anthophyllitproben verschiedener Herkunft untersucht, sie zeigen das gleiche Verhalten.

Dieser Befund gibt Veranlassung zu weiterer Untersuchung der Polymorphie des $MgSiO_3$ in einem zweiten Teil der Arbeit. Zum Anthophyllit treten jetzt auch Talk und Mischungen von MgO und SiO_2 hinzu. Bei einem Gemisch von 1 MgO : 1 SiO_2 wird beim Glühen bei 950° und 1000° eine durch das Röntgenbild charakterisierte Struktur gebildet, die M_1 genannt wird. Bei weiterer Erhitzung bis auf 1300° bildet sich aus M_1 eine neue Kristallart, die mit M_2 bezeichnet wird. Die Röntgenbilder sind zwar ähnlich, aber doch verschieden. Das Pulverdiagramm

[1]) H. Haraldsen, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beil.-Bd. **61** (1930) 139. SB II, 545.

von M_2 zeigt außerdem bezüglich der Lage der Linien Ähnlichkeit mit dem des Klinoenstatits, jedoch nicht bezüglich der Intensitätsverteilung. Jedenfalls ist das Ergebnis, daß die von Jander und Wuhrer[1]) festgestellte (und auch von Th. u. R. bestätigte) Bildung von Olivin (Orthosilicat, Mg_2SiO_4) nicht immer stattfindet, sie hängt anscheinend vom Dispersitätsgrad der Komponenten ab. — Die gleiche Bildung der Produkte M_1 und M_2 bei 950° bzw. über 1000° wird bei Talk, $Mg_6(OH)_4Si_8O_{20}$, festgestellt, über 1250° bildet sich die Haraldsensche Modifikation. — Dieser letzteren Modifikation, die von Büssem und Schusterius[2]) Protoenstatit benannt worden war, legen die Verfasser den Namen Mesoenstatit bei. Daß diese $MgSiO_3$-Form bei Talk früher entsteht, als bei den MgO — SiO_2-Gemischen, wird auf die Anwesenheit von Mineralisatoren (FeO-Gehalt) zurückgeführt.

Für die Beziehungen der $MgSiO_3$-Modifikationen M_1, M_2, Mesoenstatit, Klinoenstatit und Enstatit zueinander wird im wesentlichen folgendes festgestellt: Enstatit, Klinoenstatit und Mesoenstatit sind stabile, und zwar enantiotrope Modifikationen des Magnesiummetasilicates, $MgSiO_3$. Enstatit (E) ist bis ~ 900°, Mesoenstatit (M) zwischen ~ 900° und ~ 1270°, Klinoenstatit (K) oberhalb ~ 1270° stabil. Die Modifikationen M_1 und M_2 sind vielleicht metastabile Formen des $MgSiO_3$. Die letzteren gehen beim Zusatz eines Mineralisators (LiF) in Mesoenstatit über. Folgendes Schema gibt einen Überblick über die Verhältnisse:



Weiter wird auf der Grundlage der Schichtstruktur des Talks einerseits und der Kettenstruktur des Anthophyllits andererseits der Umwandlungsmechanismus diskutiert und mit bildlichen Darstellungen erläutert, den Formeln entsprechend:

Anthophyllit: $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 \longrightarrow 7\,MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$
Talk: $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4 \longrightarrow 6\,MgSiO_3 + 2\,SiO_2 + 2\,H_2O.$

An einer Anthophyllitfaser wird dieser Umwandlungsmechanismus röntgenographisch nachgewiesen. Das Drehkristallogramm der ursprünglichen Faser, das der daraus bei 1050° entstandenen Enstatitfaser, und der letzten Endes daraus durch Glühen bei 1250° hergestellten Mesoenstatitfaser ergeben, daß beim Übergang des Anthophyllits in den Enstatit die Richtung der Anionenketten streng erhalten bleibt, beim Übergang $E \longrightarrow M$ aber tiefergehende Umwandlungen stattfinden. (Siehe auch das vorangehende Referat über Tremolit usw.)

---

[1]) W. Jander, J. Wuhrer, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) 225. SB IV, 204.

[2]) W. Büssem, C. Schusterius, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern XVII (1938) 64. SB VI, 138.

Tonmineralien.

J. Ch. L. Favejee, *Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung.* Z. Kristallogr. (A) **100** (1939) 425—436.

Um die bei der Erforschung der Tonminerale störende Verwaschung der Linien und zentrale Grundschwärzung zu verringern, wird eine besondere Kamera verwendet, die der Verfasser bereits in seiner Dissertation[1]) beschrieben hatte. Dabei wird eine Divergenz des Primärstrahles von 20 Bogenminuten erzielt und die Kamera mit elektrolytischem Wasserstoff gefüllt, der zu Streustrahlung keinen Anlaß gibt. Die Präparate befinden sich in einer Keesom-Kapillare (Durchmesser 0,5 mm; Wandstärke 0,01 mm). Verwendet wird nickelgefilterte CuK_α-Strahlung. Es gelingt so, sehr gute Pulverdiagramme herzustellen, die abgebildet sind, und zwar von: α-Quarz, Muskovit, Kaolinit, Montmorillonit, Meereston, Flußton, Lehm und Walkerde. Es handelt sich um niederländische Bodenproben. Die Vermessung der Filme, deren Linienintensitäten durch Vergleich mit einer selbst hergestellten Schwärzungsskala bestimmt werden, wird mitgeteilt.

Nakrit, $Al_4[(OH)_8 | Si_4O_{10}]$.

St. B. Hendricks, *The crystal structure of Nacrite* $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ *and the polymorphism of the Kaolin minerals.* Z. Kristallogr. [A] **100** (1939) 509—518[2]).

Nakrit ist bereits von Gruner[3]) untersucht, jedoch lediglich mit Pulveraufnahmen, auf Grund deren eine Struktur angegeben wurde, die von Hendricks in vorliegender Arbeit als teilweise irrig erwiesen wird[4]).

Substanz: Zur Verfügung stehen dieselben Proben, die Gruner zu seiner Untersuchung benutzt hatte, vom Brand in Sachsen und vom St. Peters Dom, Pikes Peak District, Colorado.

Röntgenmethoden: Weißenberg-, Äquator- und Schichtlinienaufnahmen, sowie Drehkristallaufnahmen um die Hauptachsen mit FeK_α- und mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle. Wie Gruner, findet auch Hendricks eine Identitätsperiode von 8,94 Å und eine von 5,14 Å. Während aber Gruner, anschließend an die Strukturen von Dickit und Kaolinit, die kürzere zur *a*-, die längere zur *b*-Achse nahm, trifft Hendricks die umgekehrte Wahl. Begründet wird dies damit, daß die Weißenberg-Aufnahme um die lange Achse Symmetrieebenen aufweist, diese jedoch keine Hauptachse des Indexellipsoides ist. Dieses ist vielmehr eine Eigenschaft der kürzeren Identitätsperiode, die ihrerseits auf den Weißenberg-Aufnahmen keine Symmetrieebene zeigt. Der monokline Winkel ist nahezu 90°, was die Vertauschung der beiden Achsen ermöglicht. — Dagegen wird die Periode der *c*-Achse um die Hälfte größer als bei Gruner gefunden: 42,90 Å gegen 28,66 Å. Die Dimensionen der Zelle sind also: $a = 8{,}94 \pm 0{,}02$ Å;

[1]) J. Ch. L. Favejee, Röntgenografische onderzoekingen aan hydrophiele Kolloiden, Diss. Utrecht 1935.

[2]) s. SB II, 548ff.

[3]) J. W. Gruner, Z. Kristallogr. (A) **85** (1933) 345. SB III, 541.

[4]) SB III, 155. Dieser SB, $S\,5_4$-Typ, S. 37.

$b = 5{,}14 \pm 0{,}02$ Å; $c = 43{,}0 \pm 0{,}20$ Å; $\beta = 90° 20' \pm 10'$. Die Zelle enthält 6 Formeleinheiten $Al_4[(OH)_8 | Si_4O_{10}]$, während Gruners Zelle nur deren 4 birgt. — Die fast vollkommene Rechtwinkligkeit des monoklinen Winkels gestattet jedoch auch die Wahl einer rhomboedrischen Zelle, s. w. u.

Röntgenmethoden und Raumgruppe: Die Auslöschungen, — $(h\,k\,l)$ für $(h + k) =$ ungerade, $(h\,0\,l)$ für h oder $l =$ ungerade —, weisen auf $C_s^4 — C\,c$, welche Raumgruppe auch Gruner angibt. Darüber hinaus werden aber noch weitere Auslöschungen aufgefunden, nämlich für die Ebenen, welche der Bedingung $\frac{3k - h}{2} + l = 3n$ nicht genügen, sowie für die Ebenen $(3\,3\,l)$ mit $l = (2n + 1)\,3$. Das führt auf die rhomboedrische Raumgruppe $C_{3v}^6 — R\,3\,c$. — $C_s^4 — Cc$ ist Untergruppe von $C_{3v}^6 — R\,3\,c$.

Punktlagen und Parameter, sowie *Bauprinzipien* siehe bei $S\,5_4$-Typ. Dabei ist zum Zwecke der Deutlichkeit für die *Al*-Atome die monokline Raumgruppe, für die anderen Atome die rhomboedrische Raumgruppe, die aber nur als Pseudo-Raumgruppe anzusprechen ist, zugrunde gelegt.

Herleitung: Die Herleitung der Punktlagen erfolgt durch Probieren, indem die sich ergebenden Intensitäten mit den gefundenen, in Stufen geschätzten verglichen werden, und zwar für die Ebenengruppen $(0\,k\,l)$, $(h\,0\,l)$ und die Ebenen der ersten Schichtlinien um die b-Achse $(1\,1\,l,\ 3\,1\,l,\ 5\,1\,l,\ 7\,1\,l)$. Bei der Lagenbestimmung wird von der im voraus bekannten Tatsache ausgegangen, daß Nakrit, wie Dickit und Kaolinit, abwechselnd aus tetraedrischen Si_4O_{10}-Schichten und oktaedrischen $Al_2(OH)_4O_2$-Schichten, die in Richtung der c-Achse aufeinander folgen, gebildet wird. Nur die relative Lage dieser ist durch Verschiebung in den zu c senkrechten Richtungen verschieden. Vgl. Fig. 28 bei der Typenbeschreibung zum $S\,5_4$-Typ. — Die Lagen der *Al*-Atome im monoklinen System ist eine solche, daß sie die allgemeine Lage (b) in $C_{3v}^6 — R\,3\,c$ befriedigt, jedoch nicht die Gesamtheit der Vervielfältigung ausfüllt.

Cronstedtit, $Fe_4^{II}Fe_2^{III}[(OH)_8 | Fe_2^{III}Si_2O_{10}]$; Faratsihit.

St. B. Hendricks, *Random structures of layer minerals as illustrated by Cronstedtite* $(2\,FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O)$. *Possible iron content of kaolin.* Amer. Mineralogist **24** (1939) 529—539.

Substanz: Stücke aus Kuttenberg in Böhmen und Cornwall. Erstere in dünnen trigonalen Platten, letztere gestreckt nach der c-Achse.

Röntgenmethoden: Laue-, Drehkristall-, Weißenberg-Äquator und Schichtlinienaufnahmen um die c-Achse und die Senkrechten zu $(1\,0\,\bar{1}\,0)$ und $(0\,1\,\bar{1}\,0)$, mit *FeK*- und *MoK*-Strahlung.

Zelle: Die Zelle kann als hexagonal oder, infolge der Schichtenverschiebung, monoklin angenommen werden. Achsenlängen: $a_0 = 5{,}48$ Å; $b_0 = a_0 \cdot \sqrt{3} = 9{,}49$ Å; $c_0 = 21{,}25$ Å[1]; $(\beta = 90°)$. Aus der Stärke der Reflexe (s. Herleitung)

[1]) Dies ist der dreifache Wert, den B. Gossner, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) (1935) 195, SB III, 556, bei der Untersuchung desselben Minerals angegeben hatte ($c = 7{,}08$ Å). Er bestimmte Cronstedtit als monoklin, Kristallklasse $C_s — m$.

kann auch auf eine rhomboedrische Zelle geschlossen werden, der ein hexagonales Achsenkreuz entspricht mit: $a = 3{,}16$ Å ($= \frac{1}{3} b_0$); $c = 21{,}25$ Å ($= c_0$).

Raumgruppe: $C_3^4 - R\,3$.

Punktlagen, Parameter und *Bauprinzipien* s. bei $S\,5_7$-Typ.

Herleitung: Die Laue-Aufnahmen parallel zur c-Achse, von den Kuttenberger Kristallplättchen, zeigen die Symmetrie $D_{3d} - \bar{3}m$. Auch die Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen offenbaren trigonale Symmetrie. Mit den in der Typenbeschreibung angegebenen Parametern der betreffenden Punktlagen der gewählten Raumgruppe, die offenbar durch Probieren gefunden worden sind, können den Experimentalintensitäten der Liniengruppe ($h\,0\,\bar{h}\,l$), die gemäß den Auslöschungsbedingungen nur mit $l = 3n$ auftritt, errechnete Intensitäten in guter Übereinstimmung gegenüber gestellt werden.

Von dem von Lacroix beschriebenen Mineral Faratsihit[1]), das von Gruner als Nontronit (teilweiser isomorpher Ersatz des *Al* durch *Fe* in Beidellit) erklärt worden ist[2]), wird an einem Originalexemplar von Lacroix mittels Pulveraufnahmen (auch mit Elektronenstrahlen) gezeigt, daß es eine Mischung von Nontronit und gewöhnlichem Kaolin-Mineral ist. Das wird außerdem durch die Ähnlichkeit thermoanalytischer Kurven bewiesen.

Glimmer.

St. B. Hendricks, *Polymorphism of the micas, with optical measurements by M. E Jefferson.* Amer. Mineralogist **24** (1939) 729—771.

An die hundert Glimmermineralien werden röntgenographisch (und optisch) untersucht, mit dem Ergebnis, daß sieben verschiedene Strukturen und einige Mischstrukturen herausgeschält werden können.

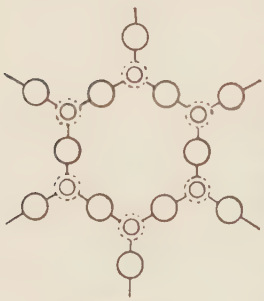


Fig. 46.

Röntgenmethoden: Laue-, Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen mit *CuK*-Strahlung, von letzteren mehrere Schichtlinien, Drehachsen sind die a- oder Pseudo-a-Achsen und die b- oder Pseudo-b-Achsen; sowie auch im besonderen andere Richtungen. — Die Prüflinge werden aus den Kristallen passend zurechtgeschnitten. Intensitäten werden visuell geschätzt, Lorenz- und Polarisationsfaktor werden einbezogen.

Allgemeines: Der Aufbau der Glimmer ist ein schichtförmiger, positiv geladene Kaliumschichten und negativ geladene Anionenschichten sind die Bauelemente. Die letzteren bestehen aus Teilschichten, wie sie an den, der Originalarbeit entnommenen Abbildungen erläutert werden können. Zunächst sind SiO_4-Tetraeder, wie dies aus der Figur 46 zu ersehen ist, in ebener sechseckiger Anordnung durch je ein gemeinsames Sauerstoffatom aneinandergekettet. In

[1]) M. A. Lacroix, Bull. Soc. Franc. Minéral. **37** (1914) 231.
[2]) J. W. Gruner, Amer. Mineral. **20** (1935) 475. SB III, 539.

den Figuren 47 und 48 sind, der Übersicht wegen, Sechsecke dafür gezeichnet. Dies ist die Unterseite einer Anionenschicht. An der Oberseits ist eine gleiche SiO_4-Schicht vorhanden, mit dem Unterschied, daß die freien, ungeteilten Sauerstoffatome nach unten ragen, während die der Unterschicht nach oben zeigen. Diese — ungeteilten — Sauerstoffatome der Unter- und Ober-

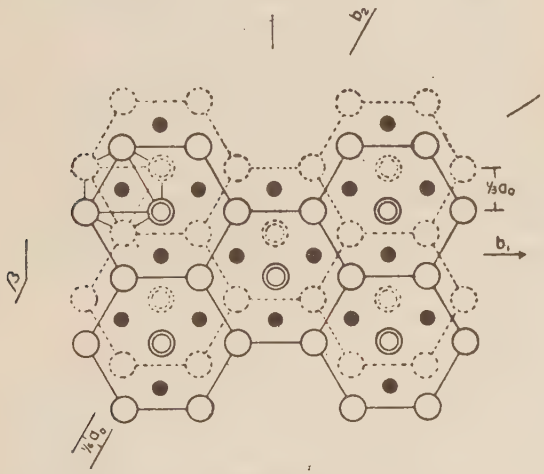


Fig. 47.

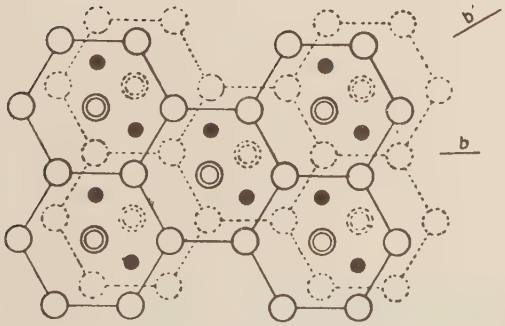


Fig. 48.

schicht lassen sich nun — in verschiedener Weise — so gruppieren, daß aus je drei oberen und drei unteren Oktaeder entstehen. Im Mittelpunkt dieser Oktaeder sitzen Metallionen verschiedener Wertigkeit von *Mg*, *Li*, *Al*, *Fe* usw., und bilden Dreiecksnetze, deren Ecken nicht notwendig immer besetzt sind. Wenn nun noch die OH^-- oder F^--Ionen, die in den Mitten der Sechsecke der ungeteilten *O*-Atome liegen, hinzugenommen werden, ist die Anionenschicht vervoll-

ständigt. Sie werden durch die in Dreiecksnetzen gruppierten Kationenschichten aneinandergekettet, und zwar in der Richtung der c-Achse. Wesentlich für die Polymorphie der Glimmer ist nun aber, daß sowohl die Kationenschichten als auch die einander folgenden Anionenschichten in der Richtung der a- oder b-Achse um rationale Bruchteile von deren Längen verschoben sein können. Dann wird strukturelle Identität erst nach jeder zweiten, dritten, sechsten usw. Schicht wieder erreicht. Dies bedingt je nachdem trikline, monokline oder rhomboedrische Kristallsymmetrie[1]).

Ergebnisse: Als Ergebnis der Untersuchung wird folgende Übersicht angegeben:

a) Einschichtige monoklin-hemiedrische Struktur, wird bei 45 Exemplaren gefunden.

Formel: $KR_3[(OH,F)_2\,|\,(Al,Si)_4O_{10}]$, wo R die Kationen: Mg^{++}; Fe^{++}; Fe^{+++}; Li^{+}; Ti^{++++} usw. bedeuten kann (dies gilt auch für die anderen Strukturen).

Zelle: $a = 5{,}3$ Å; $b = 9{,}2$ Å; $c = 10{,}2$ Å; $\beta = 100°$. Die Zelle enthält 2 Formeleinheiten.

Raumgruppe: $C_s^3 - C\,m$.

Punktlagen:

	x	y	z	
4 *O*	0,25	0,25	0,00	
4 (*Si, Al*)	0,02	0,33	0,06	
4 *O*	0,08	0,33	0,22	Allgemeine Lage (*b*):
4 *R*	0,44	0,33	0,34	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z;$
4 *O*	0,32	0,17	0,46	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z.$
4 (*Si, Al*)	0,37	0,17	0,62	
4 *O*	0,14	0,25	0,68	
2 *O*	0,00	0,50	0,00	
2 (*OH, F*)	0,08	0,00	0,22	
2 *R*	0,44	0,00	0,34	Lage (*a*):
2 (*OH, F*)	0,32	0,50	0,46	$x\,0\,z;\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, z.$
2 *O*	0,39	0,00	0,68	
2 *K*	0,45	0,50	0,84	

Die Projektion einer Schicht ist in Figur 47 angegeben. Diese Struktur wird von Mineralien aufgezeigt, die als Biotit, Phlogopit, Polylithionit, Lepidolith, Taeniolith und Zinnwaldit bezeichnet werden. Ihre Herkunft (und ihre optischen Eigenschaften) sind in einer besonderen Tabelle der Originalarbeit enthalten.

b) Zweischichtige, monoklin-holoedrische Struktur, vom Biotit-Typ, wird von 5 Exemplaren aufgezeigt[2]).

[1]) s. die Figur und die Typenbeschreibung bei Muskovit, SB I, 143ff.

[2]) Es ist die Struktur, die W. W. Jackson und J. West, Z. Kristallogr. **76** (1931) 211 für Muskovit angegeben haben. SB I, 547 und $S\,5_1$-Typ, S. 143. Sie wird der Vollständigkeit halber hier aufgeführt.

Formel: $KR_3[(OH, F) \mid (Al, Si)_4O_{10}]$.

Zelle: $a = 5{,}3$ Å; $b = 9{,}2$ Å; $c = 20{,}2$ Å; $\beta = 95°$.

Raumgruppe: $C_{2h}^6 - C\,2/c$. $Z = 4$.

Punktlagen: 4 *R* in (*d*): $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,0$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,0$.

4 *K* in (*e*): $0\ y\ \frac{1}{4}$; $0\ \bar{y}\ \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$, mit $y_k = 0{,}083$.

Alle anderen Atome befinden sich in der achtzähligen Lage (*f*): $(0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0) \pm (x\ y\ z;\ \bar{x},\ y,\ \frac{1}{2} - z)$, mit folgenden Parametern:

	x	*y*	*z*
R	0,25	0,083	0,00
Si	— 0,033	— 0,250	0,135
Si	— 0,033	0,417	0,135,
O	0,228	0,333	0,164,
O	0,228	— 0,167	0,164
O	0,480	0,083	0,164
O	— 0,062	— 0,167	0,055
O	— 0,062	0,417	0,055
OH	— 0,062	0,083	0,058

Diese Struktur besitzen Exemplare von Biotit, Lepidomelan, Phlogopit und Manganophyllit.

In der Tabelle der Originalarbeit wird dieser Typ nach dem Vorgang von Winchell[1]) als Octophyllit bezeichnet, im Gegensatz zum Heptaphyllit(Muskovit-)Typ, weil bei ersterem 8 Kationen, bei letzterem 7 Kationen auf 12 negative Ionen entfallen (KMg_3AlSi_3—, bzw. KAl_2AlSi_3— auf $(OH, F)_2O_{10}$).

c) Zweischichtige, monoklin-holoedrische Struktur vom Muskovit-Typ; in ihm kristallisieren 21 Exemplare.

Formel: $K(Al, R)_2[(OH, F)_2 \mid (Al, Si)_4O_{10}]$.

Zelle: $a = 5{,}2$ Å; $b = 9{,}0$ Å; $c = 20{,}0$ Å; $\beta = 95°\ 30'$.

Die Raumgruppe und die Punktlagen sind die gleichen, wie die des unter b) genannten des Oktophyllit-Types. Dennoch muß dieser Typ von dem anderen unterschieden werden, weil die Röntgenaufnahmen charakteristische Besonderheiten aufweisen. So werden die Reflexe (0 6 *l*) mit ungeradem *l* bei allen Exemplaren beobachtet, was mit den angegebenen Lagen nicht vereinbar ist, also eine deutliche Abweichung von den Jackson-Westschen Koordinaten offenbart. Der Biotit-Typ erfüllt diese Bedingung streng.

Projektion der Punktlagen s. Fig. 48. Außer 19, mit Muskovit bezeichneten Mineralen zeigen noch ein Lepidolith und ein Alurgit diese Struktur.

d) Dreischichtige, rhomboedrisch-enantiomorph-hemiedrische Struktur, welche von 8 Exemplaren eingenommen wird.

Formel: $KR_3[(OH, F)_2 \mid (Al, Si)_4O_{10}]$.

Zelle: $a_{hex} = 5{,}3$ Å; $c_{hex} = 30{,}0$ Å; $Z = 3$.

---

[1]) A. N. Winchell, Amer. J. Sci. **9** (1925) 415. Amer. Mineralogist **17** (1932) 551; **20** (1935) 773.

Raumgruppe: $D_3^3 - C\,3_1\,12$ oder $D_3^5 - C_{\blacktriangle}3_2\,1\,2$.

Punktlagen: Folgende Atome haben die dreizähligen Lagen $x\,\bar{x}\,z$; $x, 2x, z+\frac{1}{3}$; $2\bar{x}, \bar{x}, z+\frac{2}{3}$;

K mit: $x_K = 0{,}11\ (=\frac{1}{9})$; $z_K = 0$;
R I mit: $x_{R\,I} = 0{,}11\ (=\frac{1}{9})$; $z_{R\,I} = 0{,}167\ (=\frac{1}{6})$,
R II mit: $x_{R\,II} = -0{,}22\ (=-\frac{2}{9})$; $z_{R\,II} = 0{,}167\ (=\frac{1}{6})$;
R III mit: $x_{R\,III} = 0{,}44\ (=\frac{4}{9})$- $z_{R\,III} = 0{,}167\ (=\frac{1}{6})$.

Die anderen Atome liegen in der allgemeinen sechszähligen Lage (c): $x\,y\,z$; $\bar{y}, x-y, \frac{1}{3}+z$; $y-x, \bar{x}, \frac{2}{3}+z$; $\bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z}$; $x, x-y, \frac{1}{3}-z$; $y-x, y, \frac{2}{3}-z$, mit:

	x	y	z
Si	— 0,22	0,22	0,078
Si	0,44	— 0,44	0,078
O	0,11	0,39	0,060
O	— 0,39	— 0,11	0,060
O	— 0,39	0,39	0,060
O	— 0,22	0,22	0,130
O	0,44	— 0,44	0,130
OH	0,11	— 0,11	0,130

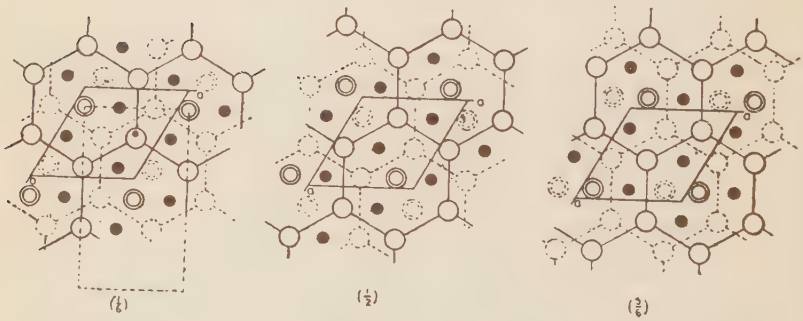


Fig. 49. Biotit usw.

Aufgeführt sind Biotit, Alurgit, Phlogopit, Zinnwaldit und Lepidolith. — Die Fig. 49 gibt die Projektionen in $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{5}{6}$ Abstand von der gewählten Basis.

e) Sechsschichtige monoklin-hemiedrische Struktur.

Formel: $KR_3[(OH, F)_2 \mid (Al, Si)_4O_{10}]$.

Zelle: $a = 5{,}3$ Å; $b = 9{,}2$ Å; $c = 60{,}0$ Å; $\beta = 90°$. $Z = 12$.

Raumgruppe: $C_s^4 - Cc$ (Pseudo-rhomboedrisch).

Punktlagen: Alle Atome befinden sich in der vierzähligen Lage (a):

$x\,y\,z$; $x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$.

Die Parameter sind die folgenden:

	Erste Schicht			Zweite Schicht			Dritte Schicht		
K	0,00	$\frac{1}{3}$	*a*	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}+a$	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}+a$
O I	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{12}$	*b*	$\frac{1}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{1}{6}+b$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}+b$
O II	$\frac{1}{4}$	$\frac{7}{12}$	*b*	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+b$	$\frac{5}{12}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{3}+b$
O III	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	*b*	$\frac{1}{12}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{6}+b$	$\frac{5}{12}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{3}+b$
Si I	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	*c*	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}+c$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}+c$
Si II	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	*c*	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+c$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}+c$
O IV	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	*d*	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}+d$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}+d$
O V	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	*d*	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+d$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}+d$
OH I	0	$\frac{1}{3}$	*d*	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}+d$	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}+d$
R I	0	0	*e*	0	0	$\frac{1}{6}+e$	0	0	$\frac{1}{3}+e$
R II	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	*e*	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}+e$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}+e$
R III	$\frac{1}{3}$	0	*e*	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{6}+e$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{3}+e$
OH' I	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	*f*	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}+f$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}+f$
O' V	0	$\frac{2}{3}$	*f*	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}+f$	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}+f$
O' IV	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	*f*	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}+f$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}+f$
Si' II	0	$\frac{2}{3}$	*g*	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}+g$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}+g$
Si' I	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	*g*	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}+g$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}+g$
O' III	$\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}$	*h*	0	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}+h$	$\frac{1}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{1}{3}+h$
O' II	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	*h*	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}+h$	$\frac{1}{12}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{3}+h$
O' I	$\frac{5}{12}$	$\frac{7}{12}$	*h*	$\frac{1}{4}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{6}+h$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}+h$

In der Tabelle bedeuten: $a = 0{,}0825$; $b = 0{,}053 = -h$; $c = 0{,}044 = -g$; $d = 0{,}017 = -f$; $e = 0{,}000$.

Drei Lepidolithe werden mit dieser Struktur angeführt.

f) Sechsschichtige, triklin-holoedrische Struktur.

Formel: $KR_3[(OH, F)_2 \mid (Al, Si)_4 O_{10}]$.

Zelle: $a = 5{,}3$ Å; $b = 5{,}3$ Å; $c = 60{,}0$ Å; $\alpha = 90°$; $\beta = 90°$; $\gamma = 120°$; $Z = 6$.

Raumgruppe: $C_i^1 - P\,\bar{1}$.

Punktlagen: Es liegt 1 *R* in der Lage (*e*): 0 $\frac{1}{2}$ 0 und 1 *R* in (*g*): 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Alle anderen Atome befinden sich in der allgemeinen zweizähligen Lage (*i*): $x\ y\ z$; $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$, mit den folgenden Koordinaten:

	1. Schicht			4. Schicht		
	x	*y*	*z*	*x*	*y*	*z*
K	0	$\frac{1}{6}$	0,0825	—	—	—
R	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$
OH	0	$\frac{1}{6}$	*d*	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}+d$
O	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	*d*	0	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}+d$
O	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	*d*	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{2}+d$
Si	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	*c*	0	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}+c$
Si	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	*c*	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{2}+c$
O	0	$\frac{2}{3}$	*b*	$\frac{1}{6}$	0	$\frac{1}{2}+b$
O	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	*b*	$\frac{2}{3}$	0	$\frac{1}{2}+b$
O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	*b*	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}+b$

	2. und 6. Schicht			3. und 5. Schicht		
	x	y	z	x	y	z
K	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+a$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}+a$
R	0	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}+e$	0	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}+e$
R	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+e$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}+e$
R	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}+d$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}+d$
OH	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+d$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}+d$
OH	0	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}-d$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}-d$
O	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}+d$	0	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}+d$
O	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}+d$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}+d$
O	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}-d$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}-d$
O	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}-d$	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}-d$
Si	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}+c$	0	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}+c$
Si	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}+c$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}+c$
Si	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}-c$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}-c$
Si	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}-c$	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}-c$
O	$\frac{5}{6}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}+b$	$\frac{5}{6}$	0	$\frac{1}{3}+b$
O	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}+b$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{3}+b$
O	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}+b$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}+b$
O	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}-b$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}-b$
O	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}-b$	$\frac{5}{6}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}-b$
O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}-b$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}-b$

Hierin bedeutet: $a = 0{,}0825$; $b = 0{,}053$; $c = 0{,}044$; $d = 0{,}017$; $e = 0{,}000$.

Die Struktur wird von drei Biotit-Exemplaren eingenommen.

g) Vierundzwanzigschichtige Struktur, triklin-holoedrisch, von nur einem Biotit-Exemplar eingenommen.

Formel: $KR_3[(OH, F)_2 \mid (Al, Si)_4O_{10}]$.

Zelle: $a = 5{,}3$ Å; $b = 5{,}3$ Å; $c = 240{,}0$ Å; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$.

Raumgruppe: $C_i^1 - P\,\bar{1}$.

Die Struktur ist nicht bestimmt worden.

Außer den aufgefundenen 7 Strukturen finden sich 13 Exemplare, denen Mischstrukturen zuzuschreiben sind. Sie zeigen für gewisse Ionen verwaschene Röntgenreflexe.

Die aufgefundenen Strukturen erstrecken sich also über die ganze Gruppe der Glimmermineralien, ungeachtet ihrer Zusammensetzung. Dies wird besonders an dem Beispiel der untersuchten Lepidolithe aufgezeigt, die das Material für die Arbeit von Stevens[1]) gebildet hatten. In einem Überblick über diese Verhältnisse wird aber der Vorzug betont, den die Winchellsche (s. o.) Einteilung in den Heptaphyllit- oder Muskovit-Typ einerseits, und den Octophyllit-Typ andererseits bietet, welch letzterem Phlogopit, Lepidolith, Biotit und andere zuzuordnen sind.

[1]) R. E. Stevens, Amer. Mineralogist **23** (1938) 607. SB VI, 151.

Stilpnomelan.

C. O. Hutton, *The stilpnomelane group of minerals.* Zusammen mit J. Fankuchen: *X-ray investigation of the stilpnomelan group of minerals.* Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1938) 172—206.

Einer umfangreichen petrographischen, analytischen, optischen usw. Untersuchung der Stilpnomelanmineraliengruppe folgt am Schluß ein röntgenographischer Teil. Auf Grund der makroskopischen Untersuchungen, besonders der analytischen, kommt der Verfasser zu folgender Formel für den Stilpnomelan: $K(Al, Fe, Mg, Mn)_{10}[(OH)_4 \mid Si_4O_{10}]_3$.

Substanz: Die röntgenographisch untersuchten Mineralien Stilpnomelan und Ferrostilpnomelan stammen aus Otago, Neuseeland, Parsettensit von der Parsettens-Alp, Schweiz.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen, senkrecht und parallel der Blättchenebene, letztere in der hexagonalen *a*- und *b*-Richtung. Einkristall(-Schwenk- und Pulveraufnahmen. Verwendet wird ungefilterte *Fe*- und *Co*-Strahlung.

Ergebnisse: Folgende Zellabmessungen werden festgestellt:

	Orthohexagonale Zelle			Rhomboedrische Zelle	
	a	*b*	*c*	*a*	α
Stilpnolmelan	22,0 Å	38,0 Å	37,9 Å	17,9 Å	76°
Ferrostilpnomelan	22,1 Å	38,1 Å	36,2 Å	17,6 Å	78°
Parsettensit	22,5 Å	39,0 Å	38,0 Å	—	—

Die Laue-Aufnahmen zeigen Asterismus, den einige Vergleichsaufnahmen, z. B. von Biotit, nicht zeigen. Die rhomboedrische Struktur der erstaufgeführten Minerale wird daraus geschlossen, daß die Basalebene nur in dritter Ordnung reflektiert, und zweitens auf jeder (Bernalschen) Reihenlinie der Schwenkaufnahmen um die *c*-Achse die Reflexe nur auf jeder dritten Schichtlinie erscheinen. Der Parsettensit zeigt die zweite Eigenheit nicht, dessen Schwenkdiagramm weist auch eine deutliche Sechszähligkeit auf.

Für alle drei Mineralien wird eine Schichtstruktur mit glimmerartigen Schichten gefolgert, bei der die Räume zwischen den SiO_4-Schichten mit den Metallionen gefüllt sind.

Kaolinit.

L. Tscheischwili, W. Büssem und W. Weyl, *Über den Metakaolin.* Ber. dtsch. keram. Ges. **20** (1939) 249—276.

Das Problem der Struktur des Entwässerungsproduktes des Kaolins bildet das Thema der Arbeit. Einigkeit herrscht darüber, daß es sich dabei äußerlich um eine Pseudomorphose nach Kaolin handelt, zwar ohne dreidimensionalen Gitterverband, aber doch schichtig und mit irgendeiner Ineinanderordnung von Kieselsäure und Tonerde. Strittig ist die Frage, ob noch eine Bindung zwischen Kieselsäure und Tonerde besteht oder nicht.

Die Verfasser greifen die Beantwortung dieser Frage mit zwei Mitteln an. Erstens benutzen sie die Fluoreszenzerscheinung, die hochdisperses γ-Al_2O_3 mit

dem organischen Farbstoff Morin ($C_{15}H_{10}O_7$) zeigt, und zweitens die röntgenographische Methode, wobei die untersuchten Substanzen (Zettlitzer Kaolin, synthetischer Kaolin nach Noll, Pholerit) stufenweise erhitzt werden. Benutzt wird CuK_α-Strahlung, die durch Steinsalzreflexion monochromatisiert ist, und eine Vakuumkamera. Die Ergebnisse sind folgende:

Das Röntgenbild des entwässerten Kaolins zeigt eine überraschende Ähnlichkeit mit dem Beugungsbild von Kieselgel und Kieselglas, nämlich Halos, wie sie Warren, Krutter und Morningstar[1]) bei glasigem SiO_2 gefunden hatten. Das Röntgenbild aber, das sich für höchstdisperses γ-Al_2O_3 ergeben müßte, wird nicht gefunden. Man muß daher schließen, daß sich die Tonerde — es sind gleichviel *Al*- und *Si*-Ionen vorhanden und das Streuvermögen ist von gleicher Größenordnung — in Form eines AlO_4-Netzwerkes befindet. Dieses ist isoliert nicht bekannt und es wird geschlossen, daß diese AlO_4-Gruppen mittels Brückensauerstoffes an das erhalten gebliebene SiO_4-Netzwerk des Kaolins gebunden sind. Diese ungewöhnliche und sonst instabile Form der Bindung, die zwischen 500° und 700° besteht und von der ein hypothetisches Strukturbild entworfen wird und übrigens die gleiche von H. O'Daniel erarbeitete Vorstellung wiedergibt, wird Metakaolin genannt. — Auch die Fluoreszenzversuche stützen diese Deutung. Da die stärkste Fluoreszenz bei 800°, nicht zwischen 500—700° gefunden wird, liegt offenbar freie amorphe Tonerde in diesem Gebiet nicht vor, was nach der Zerfallshypothese der Fall sein sollte.

Chamosit, Daphnit.

A. F. Hallimond, *On the relation of chamosite and daphnite to the chlorite group. With chemical analyses by C. O. Harvey und X-ray measurements by F. A. Bannister.* Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1939), 441—465.

Vierzehn Chlorite werden in Pulverform mit ungefilterter *Co*-Strahlung zum Vergleich aufgenommen. Die ersten sechs sind Chamositexemplare, unter den anderen acht befindet sich Daphnit, von der Tolgus Mine, Cornwall. Außerdem noch Cronstedtit, Bavalit, Thuringit u. a. Das Ergebnis der Röntgenuntersuchung ist, daß der Daphnit eine normale Chlorit-Struktur besitzt, ähnlich dem Klinochlor. Die Zellabmessungen sind: $a = 5{,}40$ Å; $b = 9{,}36$ Å; $c' = 28{,}2$ Å, wobei c' den Ebenenabstand, nicht die c-Gitterkonstante bedeutet. Die Dichte ist $\sigma = 3{,}08$. Mit 72 Sauerstoffatomen kann die Bruttoformel empirisch gefaßt werden zu: $(Si, Al)_{16}\,(Al, Fe^{III}, Fe^{II})_{12}\,(Fe^{II}, Mg, Ca, Mn)_{11{,}52}O_{72} \cdot 15{,}61\,H_2O$. Dagegen hat Chamosit eine besondere Struktur vom Chlorittyp.

Attapulgit.

W. F. Bradley, *The structural scheme of Attapulgite.* Amer. Mineralogist **24** (1939) Dezemberheft 3 [4]. Vortragsreferat[2]).

Es werden Aufnahmen mit verschiedenen Einfallswinkeln zur Ebene der Schichtung dieses Tonminerals hergestellt, welche bogenförmige Reflexe ($h\,k\,0$)

[1]) B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 202. SB IV. 218.

[2]) s. a. SB VI, 150.

leidlich erkennen lassen. Die Faser-(c-)Achse zeigt die Identitätsperiode 5,2 Å. Mangels experimenteller Daten kann eine Strukturuntersuchung nicht ausgeführt werden. Raumgruppe wahrscheinlich $C_{2h}^3 - C\,2/m$. $a \sin\beta = 12{,}9$ Å; $b = 18$ Å. Als Zusammensetzung wird (ideal) angegeben: $(OH_2)_4(OH)_2Mg_5Si_8O_{20} \cdot 4\,H_2O$, wobei das Mg-Ion teilweise durch Al-Ionen ersetzt sein kann. Der Zellinhalt besteht aus 2 Molekülen der obigen Formel.

Die Struktur wird von amphibolähnlichen Ketten längs der c-Achse gebildet, die miteinander durch Sauerstoffbindungen verkettet sind. Zwischen diese Ketten schieben sich trennende Ketten aus Wassermolekeln ein.

Mordenit (Ptilolith), $(Ca, Na_2, K_2)[Al_2Si_{10}O_{24}] \cdot 7\,H_2O$.

C. Waymouth, P. C. Thornley and W. H. Taylor, *An X-ray examination of mordenite (ptilolite)*. Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1938) 212—216[1]).

Substanz: Die Ptilolithkristalle stammen aus San Piero in Campo, Elba, die Mordenitproben aus Aros, Insel Mull, Schottland. Starke Verzwillingung, so daß für die Röntgenuntersuchung sorgfältige Auswahl notwendig ist. $\sigma_{exp} = 2{,}15 \pm 0{,}01$ (Elba) bzw. $= 2{,}21 \pm 0{,}01$ (Mull). Die Pyroelektrizität ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Nadelige Kristalle, pinakoidal begrenzt, $1 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}05$ mm. Die Nadelachse wird zur c-Achse, das Pinakoid zur a-Fläche gewählt. Rhombischer Habitus.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen senkrecht zu (100), Schwenkaufnahmen. Strahlung nicht angegeben.

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 18{,}25 \pm 0{,}1$ Å; $b = 20{,}35 \pm 0{,}1$ Å; $c = 7{,}50 \pm 0{,}05$ Å; $a : b : c = 0{,}896_8 : 1 : 0{,}368_5$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Es sind ausgelöscht: $(h\,k\,l)$ für $h + k$ = ung., $(h\,0\,l)$ für h oder l = ung., $(0\,k\,l)$ für k = ung., $(h\,k\,0)$ für $h + k$ = ung. Möglich sind also die Raumgruppen $D_{2h}^{17} - C\,m\,c\,m$; $C_{2v}^{12} - C\,m\,c$ und, mit Achsenvertauschung, $C_{2v}^{16} - A\,m\,a$. Doch wird diese letzte Raumgruppe von vornherein wegen der Lage der möglichen Pyroelektrizität abgelehnt. Aus der Dichte und der Bewertung mehrerer aus dem Schrifttum stammender Zusammensetzungsformeln wird auf $Z = 4$ geschlossen.

Die Struktur besteht wahrscheinlich aus einem Gitterwerk von SiO_4- und AlO_4-Tetraedern, in welches die Kationen und Wassermolekeln eingelagert sind. Eine Anordnung von 48 solchen Tetraedern ist in $D_{2h}^{17} - C\,m\,c\,m$ zu verwirklichen, doch kann ihre Richtigkeit nicht erhärtet werden.

Feldspate, $A[R_4^{IV}O_8]$.

S. H. Chao, D. L. Smare and W. H. Taylor, *An X-ray investigation of some potash-soda-felspars*. Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1939) 338—350.

Eine Anzahl Kalium-Natrium-Feldspate, welche von Spencer[2]) chemisch, optisch und thermisch untersucht worden waren, werden röntgenographisch er-

[1]) s. SB VI, 152.

[2]) E. Spencer, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **22** (1930) 291; **24** (1937) 453; **25** (1938) 87.

forscht. Die Zusammensetzung geht von nahezu reinem Kali-Feldspat bis zur Beimischung von etwa 50% Natron-Feldspat.

Röntgenmethoden: Drehaufnahmen um die *a*-, *b*- und *c*-Achse kleiner Splitter, mit MoK_α-Strahlung.

Ergebnisse: Die mikroperthitischen Kristalle bestehen aus zwei Komponenten, einer monoklinen, mit den Zellausmaßen: $a_1 = 8{,}6$ Å; $b_1 = 13{,}0$ Å; $c_1 = 7{,}2$ Å; $\beta = 64°$, welche ganz oder nahezu dem reinen Kali-Feldspat entspricht, und weiter einer triklinen, mit den Achsen: $a_2 = 8{,}1$ Å, parallel zur Achse a der anderen Komponente, $b_2 = 13{,}0$ Å, mit kleinem Neigungswinkel zu Achse b_1, $c_2 = 7{,}2$ Å, parallel zu c_1, und dem Winkel $\beta = 64°$, entsprechend dem Natron-Feldspat. In der untenstehenden Tabelle sind die untersuchten Stücke nach Herkunft angegeben, sowie die Anteile an Orthoklas (Kalifeldspat), Albit (Natronfeldspat) und Anorthit $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Bei Erhitzung auf 1075° werden die Minerale homogenisiert („sanidinisiert"), und es zeigt sich nur noch die eine kristalline Komponente. Die Zellausmaße sind aus der Tabelle ersichtlich.

	Orthoklas in %	Albit in %	Anorthit in %	unbehandelt			homogenisiert		
				a in Å	*b* in Å	*c* in Å	*a* in Å	*b* in Å	*c* in Å
Madagascar, gelber Orthoklas	96	4	—	8,60	13,06	7,19	8,57	13,02	7,19
Burma, farblos	91	6,5	2,5	8,60	13,02	7,22	8,60	13,03	7,16
Burma, blau I	84	14	2	8,52	12,96	7,17	8,52	13,06	7,16
Kalahandi, Orthoklas	83	15	2	8,52	13,01	—	—	—	—
Burma, blau II	78,5	19	2,5	8,50	13,07	7,18	8,49	13,04	7,15
Eifel, Sanidin	76	21	3	8,53	13,08	7,17	8,53	13,08	7,17
Ceylon, blau I	69,5	29	1,5	8,64	12,92	7,19	8,46	13,01	7,17
Ceylon, blau II	64	34	2	8,61	12,92	7,19	8,42	13,07	7,21
Burma, blau III	64,5	34	1,5	8,53	12,98	7,13	8,41	12,98	7,11
Ceylon blau III	57,5	40	2,5	8,65	12,84	7,18	8,48	13,01	7,19
Fredriksvärn, Anorthit	44	51,5	4,5	8,64	12,87	7,12	8,36	12,82	7,12

Die Zellausmaße hängen in ziemlich verwickelter Weise von dem Anteil des Natron-Feldspates ab, sowohl im behandelten, wie im unbehandelten Zustand. Ein Versuch, die Kantenlängen *a* und *b* aus einer entsprechenden graphischen Darstellung zu entnehmen, befriedigt nur annähernd. Die *c*-Achse zeigt nur geringe Streuung um den Mittelwert.

Gismondin, $Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4\,H_2O$.

O. Kraus, *Röntgenographische Untersuchungen an Gismondin*. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1939**, 105—109.

Substanz: Etwa 1,5 mm große Kristalle aus einer Stufe vom Fassatal.

Röntgenmethoden: Schwenkaufnahmen (30°) mit CuK_α-Strahlung. Drehachsen sind die Hauptachsen und die Flächendiagonalen des rhombischen Elementarkörpers. Die Pinakoidalflächen müssen aber an die unvollkommenen Kristalle angeschliffen werden.

Zelle: Für die Kantenlängen wird gefunden: $a = 13{,}68$ Å; $b = 14{,}28$ Å; $c = 10{,}60$ Å; $a : b : c = 0{,}9580 : 1 : 0{,}7423$, in guter Übereinstimmung mit dem goniometrisch von Kalb[1]) ermittelten Achsenverhältnis 0,9657 : 1 : 0,7491. Mit $\sigma_{lit} = 2{,}265$ findet sich $Z = 8$. Hiermit wird auch die Zusammensetzung bestätigt[2]). — Der Elementarkörper erweist sich auf der c-Fläche als zentriert, was durch die Diagonalaufnahmen herauskommt.

Auslöschungen und Raumgruppen: Die Auslöschungen aller Reflexe mit $h + k =$ ungerade bestätigen noch einmal die Basiszentrierung und die Translationsgruppe Γ_0'. Die Prismen und Pinakoide reflektieren nur mit geraden Indizes, daraus würde $D_{2h}^{22} - C\,c\,c\,a$ folgen, wenn nicht doch einige Ebenen mit unsicherer Beziferung dem entgegenstehen würden ((043) (047) (1201) (510) (550)). Wenn diese Reflexe mit besserem Kristallmaterial sicherzustellen wären, würde $D_{2h}^{19} - C\,m\,m\,m$ herausspringen.

Versuche einer Strukturermittelung können nicht angestellt werden. Es ist zu vermuten, daß das Gerüst aus einem Fachwerk von SiO_4- und AlO_4-Tetraedern besteht, in dessen Lücken die Ca-Ionen und die Wassermolekeln gestreut sind.

---

[1]) G. Kalb, Z. Kristallogr. **81** (1932) 248.

[2]) F. Zambonini, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **2** (1902) 77. — V. Caglioti, Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli. Ser. 3. **34** (1927).

Referate zum Legierungsteil

Zusammenfassende Arbeiten.

1. F. Laves, *Kristallographie der Legierungen.* Naturwiss. **27** (1939) 65—73.

Vortrag[1]) über die Gesetzmäßigkeiten und Regeln bei der Legierungsbildung. Als allgemeine Gesetzmäßigkeit wird das Streben nach hoher Raumerfüllung und das Streben nach hoher Symmetrie hervorgehoben, die schon bei den reinen Metallen für die Struktur bestimmend sind. Als spezielle Gesetzmäßigkeiten werden eine Reihe von Regeln aufgezählt. Zu diesen zählen u. a. die Hume-Rotherysche Regel, ferner Regeln über den Einfluß der Atomgrößen, solche über den Einfluß des chemischen Charakters der Komponenten usw. Dafür, daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, eindeutige Aussagen im voraus über die im speziellen Fall zu erwartende Struktur zu machen, werden mehrere Gründe angeführt. In erster Linie der, daß man bei der Fülle der Gesetzmäßigkeiten und Regeln von vornherein nicht entscheiden kann, welche den größten Einfluß haben wird. Auch spielen die Beeinflussung des einen Legierungspartners durch den anderen und die nicht immer durchschaubaren Energiefragen eine Rolle.

2. G. Masing, *Legierungen als chemische Systeme. Ihre technische Anwendung.* Naturwiss. **27** (1939) 137—145.

Vortrag[1]) über die Natur intermediärer Legierungen. Es wird betont, daß der Verbindungsbegriff der Chemie im Gebiet der Legierungen einen Wandel erfährt. In der Chemie ist der Molekülbegriff und das in Dampfraum und Lösung isolierte und isolierbare Molekül das Korrelat zum Verbindungsbegriff. Das Legierungsgebiet ermangelt dieses Kriteriums, denn eine Isolierung von Molekülen erweist sich als unmöglich. Dazu kommt, daß die Existenz einer Legierung mit einfachem stöchiometrischen Atomzahlenverhältnis der Komponenten meistens nicht auf ein unendliches schmales Gebiet (im Zustandsschaubild) beschränkt ist, sondern einen ausgedehnten Bereich umfaßt. An Stelle des Molekülbegriffs tritt bei den Legierungen die Struktur, die röntgenographisch zu erschließen ist und aus der ebenfalls einfache stöchiometrische Verhältnisse der Komponenten zu erschließen sind. Die ausgeprägte Fähigkeit der metallischen Verbindungen, Mischkristalle zu bilden, erweitert dann den Existenzbereich der Phase. Die weiteren Schwierigkeiten, die dem Verbindungsbegriff entgegenstehen, werden erörtert. Schließlich wird ein mit Beispielen ausgestatteter Überblick über die Anwendungen gegeben, welche die Technik aus diesem Teil der Metallkunde zu ziehen vermag.

---

[1]) Gehalten auf der 95. Naturforscherversammlung in Stuttgart 1938.

3. E. Zintl, *Intermetallische Verbindungen.* Angew. Chemie **52** (1939) 1—6.

Der Vortrag[1]) zählt die ordnenden Gesichtspunkte auf, die bis jetzt für di Struktur binärer Legierungen aufgefunden sind. Als solche werden behandelt: Hume-Rotherysche Regel (Valenzelektronenkonzentration), Atomgrößen, Bauverbände, Fähigkeit zur Anionenbildung. Da der Begriff des chemischen Moleküls entschwindet, tritt die mehr oder minder geordnete Struktur als Kennzeichen in den Vorhergrund. Die Bezeichnungen: „Verbindung", „intermediäre Phase" und „intermediäre Kristallart" sind gleichwertig. Der Ersatz von Atomen der einen Komponente durch die der anderen wird am Beispiel der Legierung $NaPb_3$ erörtert. Die Valenzelektronenregel wird bezüglich ihrer Grenzen und teilweisen Ungültigkeit, namentlich bei den kubisch-raumzentrierten Legierungsphasen unedler Metalle beleuchtet. Die Anomalität der Atomradien von *Li*, *Na*, *Cd*, *Al*, *In* und *Tl* bei ihren gegenseitigen Legierungen wird hervorgehoben. Bei gewissen Verbindungen ($NaZn_{13}$, $RbCd_{13}$ u. a.) bildet das aus den *Zn*- und *Cd*-Atomen bestehende Gerüst gewissermaßen die „tragende Konstruktion" des Kristallgebäudes, die unedlen Atome sind eingelagert. Schließlich wird auf die Anionenbildner, die im Periodischen System 1—4 Stellen vor den Edelgasen stehen, hingewiesen, die imstande sind, mit unedlen Metallen (Beispiel: *Mg*, *Li*) valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen zu bilden, welche sich deutlich von den Legierungsstrukturen mit echten Metallen abgrenzen.

3. G. Borelius, *Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in metallischen Phasen.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 16—30. Diskussion (Fr. Weibke, W. Köster, U. Dehlinger, G. Borelius, H. Auer, E. Lange, W. Gerlach), 30—33[2]).

In elf Paragraphen wird der Bestand der Erfahrungen auf dem Gebiete des Übergangs zwischen geordneten und ungeordneten metallischen Phasen abgehandelt. Nach historischer Einleitung und Übersicht über die in Betracht kommenden Strukturen (kubisch-flächenzentriert, kubisch-raumzentriert, hexagonal) werden Konzentrationsdiagramme der kritischen Temperaturen und ordnungsempfindlichen physikalischen Eigenschaften als Beispiele aufgezeigt. Weiter werden behandelt: die Gleichgewichtskurven physikalischer Eigenschaften, Hysteresiserscheinungen, Diffusionsgrenze, die Zwischenzustände, Schwankungserscheinungen, Ordnungszerstörung durch Kaltbearbeitung. Am Schluß werden Gesichtspunkte für die theoretische Behandlung der Übergänge herausgestellt. Ein umfangreiches Schrifttumsverzeichnis ist angefügt.

Cu—Au.

1. H. Cramer, *Über die Diffusion durch polierte und geätzte Kupferoberflächen.* Ann. Physik (5) **34** (1939) 237—249.

Polierte oder geätzte Kupferoberflächen werden mit aufgedampften Metallen, insbesondere Gold, überzogen, bei verschiedenen Temperaturen ge-

[1]) Gehalten auf der Reichsarbeitstagung der deutschen Chemiker in Bayreuth am 8. Juni 1938.

[2]) Vortrag, gehalten auf der Diskussionstagung der deutschen Bunsengesellschaft, Oktober 1938, Darmstadt.

tempert und das Beugungsbild mit Elektronenstrahlen verfolgt. Bei Kupfereinkristallen mit dickeren Goldschichten (zwischen 20 und 100 mμ) zeigt sich nach jeweiligem halbstündigen Tempern bis 500°, daß die Interferenzringe der polykristallinen Goldschicht ab 150° sich erweitern. Es tritt also ein Absinken der Gitterkonstanten des Goldes ein, das sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bei wachsenden Temperaturen bis zur Angleichung an die Gitterkonstante des Kupfers fortsetzt. Es findet also eine Diffusion der Kupferunterlage in das aufgedampfte Gold und eine Legierungsbildung bei Erhaltung der polykristallinen Struktur der Goldschicht statt. — Bei dünneren Schichten (unter 2 mμ) geht der Prozeß träger vor sich: Bis 250° ist keine Änderung bemerkbar, dann tritt neben den Goldringen ein neues Ringsystem auf, das dem Mischkristall entspricht, auf Kosten des Goldes zunimmt und bei 380° allein noch vorhanden ist. Doch wird die Gitterkonstante des Kupfers auch bei 500° nicht ganz erreicht. — Schon bei 250° deutet sich eine teilweise Orientierung nach der Unterlage an, die bis 500° nicht weiter zunimmt. Oberhalb 500° setzt sie sich fort und ist bei 700° abgeschlossen, dann hat sich die Oberflächenschicht vollständig parallel zur Unterlage orientiert.

Analoge Versuche mit aufgedampfter Silberschicht haben ein ganz anderes Ergebnis, es macht sich keine Änderung der Gitterkonstanten bemerkbar, das Kupfer diffundiert also nicht in so starkem Maße in das Silber hinein. — Bei Zink tritt bis 200° keine Änderung ein, zwischen 250° und 400° erfolgt Oxydation, nach dem Tempern auf 500° wird ein Cu_2O-Diagramm erhalten, das das ZnO-Diagramm verdrängt hat. — Auch bei Versuchen mit Nickel auf Chrom und auf Eisen verhindert die Oxydation ein gleiches Verhalten, wie bei Gold auf Kupfer. — Schließlich werden in der Arbeit (Dissertation) noch Versuche über die Diffusion bei Zimmertemperatur und über den Einfluß von Fremdschichten angestellt. Erstere im Hinblick auf die „Beylby"-Schichten, jedoch mit völlig anderem Ergebnis, als es Finch mit seinen Mitarbeitern[1]) gefunden hatte: das Verschwinden der aufgedampften Metallschicht kann nicht beobachtet werden.

2. L. H. Germer and F. E. Haworth, *Order in the copper-gold alloy systems.* Physic. Rev. **56** (1939) 212. (Vortragsreferat).

Gold-Kupferlegierungen von 75 Atom% Kupfer werden im Vakuum auf eine organische Unterlage aufgedampft, die alsdann fortgelöst wird. Das Legierungshäutchen wird auf einen Träger aufgebracht und mit Elektronenstrahlen durchstrahlt. Das Beugungsbild ist charakteristisch für statistisch verteilte Kristallite, die alle prozentischen Zusammensetzungen der Mischreihe aufweisen. Nach Erhitzung auf 450° (im Vakuum), Abschreckung und Temperung für einige Stunden bei 196° beweist die Ausbildung der Ringe eine homogenisierte und geordnete Legierung des Häutchens. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von Sykes und Jones[2]), die mit Röntgenstrahlen bei Erhitzung auf 320° keinerlei Ordnung entdecken konnten. Hier wird gefunden, daß die Mischung bei 140° beginnt und eine gewisse Ordnung bei 200° einnimmt.

---

[1]) G. J. Finch, A. G. Quarrell, J. S. Roebuck, Proc. Roy. Soc. London A **145** (1934) 676. — G. J. Finch, A. G. Quarrell, Nature **137** (1936) 516.

[2]) C. Sykes, F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 213.

3. R. Hultgren and L. Tarnopol, *Effect of silver on the gold-copper superlattice, AuCu.* Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **133** (1939) 228—238. Techn. Publ. 1010.

Ausführliche Arbeit, welche der vorangegangenen Notiz[1]) zugrunde lag, und sich im Ergebnis mit dieser deckt. Doch werden zahlenmäßige Einzelheiten und Experimentalergebnisse, welche die Beeinflussung des Gleichgewichts und der Einstellungsgeschwindigkeit beim Übergitter *AuCu* durch den Ersatz weniger Prozente Gold durch Silber betreffen, angegeben, ferner thermodynamische Betrachtungen und ein Bild vom Ordnungsvorgang der Metallatome.

Cu—Mn.

G. Grube, E. Oestreicher und O. Winkler, *Das System Kupfer-Mangan.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 776—784.

Die Tatsache, daß für Mangan außer den bekannten α-, β- und γ-Phasen durch Grube und Mitarbeiter[2]) auf Grund thermischer und magnetischer Messungen noch eine δ-Phase zwischen 1160° und der Schmelztemperatur festgestellt ist, macht eine Überprüfung des Systems *Cu—Mn* notwendig. Das System ist früher schon u. a. von Persson[3]) untersucht worden.

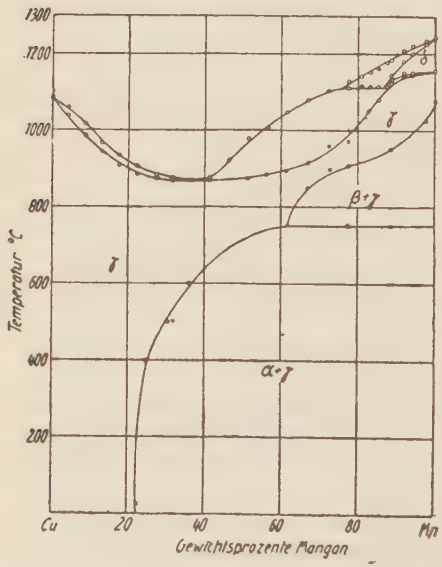


Fig. 50. *Cu—Mn.*

Thermische, Widerstands-, Härte-Messungen sowie mikroskopische Gefügeuntersuchungen werden über das Gesamtgebiet hinweg vorgenommen und die Befunde röntgenographisch überprüft. Eine Legierungsreihe wird 14 Tage bei 750° getempert und dann abgeschreckt, eine zweite ebenso getempert und dann im Verlauf von 14 Tagen langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Röntgenmethoden: Rückstrahlaufnahmen mit gefilterter *Cu*-Strahlung, Aluminiumpulver als Eichsubstanz.

Ergebnisse: Die Kupfer-Manganlegierungen erstarren aus der Schmelze zu zwei Mischkristallreihen. Die eine reicht vom reinen Kupfer bis 75,5 Atom% *Mn*, sie bestehen aus Mischkristallen des *Cu* mit γ-*Mn*. Zwischen 75,5 Atom% *Mn*

[1]) R. Hultgren, L. Tarnopol, Nature **141** (1939) 473. SB VI, 165.
[2]) G. Grube und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **42** (1936) 793, 805, 815.
[3]) E. Persson, Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 25. SB II, 639.

und dem reinen *Mn* sind Mischkristalle des δ-*Mn* die primären Erstarrungsprodukte. Sie zerfallen beim Abkühlen bei 1113° in eine Schmelze mit 75,5% *Mn* und γ-Mischkristalle mit 88% *Mn*. Die Gitterkonstante steigt für die abgeschreckte Legierungsreihe von der *Cu*-Seite her von 3,609 Å bis 3,753 Å bei 60% *Mn* stetig an, um von diesem Gehalt an konstant zu bleiben. Der Gang der Gitterkonstanten bei der langsam gekühlten Legierungsreihe ist qualitativ der gleiche, doch liegen die Werte immer unterhalb denen der anderen Reihe. Die Konstanz, mit etwa 3,729 Å, wird schon bei 50 Atom% *Mn* erreicht. Das Gleichgewicht, durch Ausscheidung von α-*Mn* zu bewerkstelligen, ist offenbar noch nicht erreicht, es stellt sich eben sehr langsam ein, und somit ist diese Kurve zur Bestimmung der Sättigungskonzentration nicht zu benutzen.

Von besonderem Interesse ist die Struktur der γ-Mischkristalle auf der manganreichen Seite. Oberhalb 87 Atom% *Mn* geht das kubisch-flächenzentrierte Gitter ohne Bildung eines Zweiphasengebietes stetig in das tetragonal-flächenzentrierte des γ-Mangans über, mit zunehmendem *Mn*-Gehalt wird das Verhältnis $c:a$ größer. Dieser Befund Perssons wird hier bestätigt durch Rückstrahlaufnahmen einer Legierung von 93 Atom% und einer solchen von 95 At.%. Erstere ergibt: $a = 3{,}770$ Å und $c:a = 0{,}956$, die letztere: $a = 3{,}768$ Å und $c:a = 0{,}950$, in befriedigender Übereinstimmung mit Perssons Messungen. Aus der Zusammenfassung aller Messungen wird das abgebildete Zustandsschaubild gewonnen, das nicht unerheblich von dem Perssonschen abweicht[1]).

Pd–Cu.

F. W. Jones and C. Sykes, *The transformations in the copper-palladium alloys.* J. Inst. Metals **65** (1939) 349—363.

Die Legierungen werden aus reinsten Substanzen in Korundtiegeln im Hochfrequenzofen erschmolzen, und zwar in einem prozentischen Bereich von 10—60% Palladium. Nach Ausziehen zu Draht von 1 mm Dicke wird aus diesem zu Röntgenuntersuchungen Pulver gefeilt, das dann im Vakuum 30 Minuten auf 600° angelassen wird. Es werden sowohl langsam gekühlte wie abgeschreckte Proben aufgenommen. Die ersteren werden von 500° während der Dauer von vier Monaten auf 250° und dann weiter während weniger Stunden auf Zimmertemperatur gekühlt. Die von 600° abgeschreckten Legierungen mit weniger als 30% zeigen ein ungeordnetes flächenzentriertes Gitter, die zwischen 40—55%, aus 600—800° abgeschreckt, zeigen raumzentrierte und flächenzentrierte Strukturen nebeneinander. Verwendet wird CuK_α-, aber auch *Co*-Strahlung. Neben den röntgenographischen Untersuchungen werden auch Widerstands- und spezifische Wärmemessungen durchgeführt.

Das Hauptinteresse gilt den langsam abgekühlten Legierungen und besonders der Legierung Cu_3Pd. Es findet sich zwischen 10% und 18% ein flächenzentriertes Gitter mit Überstruktur, bei 22—25% ein tetragonales Gitter, das erstmalig beobachtet wird (α' und α''-Phase). Bei 30% erscheint ein flächenzentriertes Gitter ohne Überstruktur (α-Phase) mit Spuren eines raumzentrierten, überstrukturierten Gitters (β-Phase). Letzteres herrscht von 35% an vor. Bei 50% kristallisieren etwa 66% der Masse in dieser Phase, 33% in der ord-

[1]) Vgl. SB II, 641, Fig. 121.

nungslosen α-Phase, bei 55% ist das Verhältnis auf 20%: 80% verändert. Bei 60% *Pd* tritt nur noch die ordnungsfreie flächenzentrierte Phase auf.

Die Verbindung Cu_3Pd wird mit allen drei Methoden besonders untersucht. Die Proben werden von passenden Temperaturen abgeschreckt. Alle Drähte, die unterhalb 460° abgeschreckt sind, zeigen tetragonale Struktur. Es bildet sich eine Überstruktur aus, deren Elementarkörper mit den Kantenlängen: $a = 9{,}741$ Å; $c = 7{,}312$ Å dargestellt werden kann.

Die Diskussion erstreckt sich auf die Unterschiede, welche die Cu_3Pd-Legierung gegenüber der Cu_3Au-Legierung aufweist, welch letztere offenbar allen Legierungen bis zu 18% *Pd* zugrunde liegt. Cu_3Pd ist tetragonal und der Ordnungsprozeß ist schwieriger und träger als bei Cu_3Au. Der Gang der spezifischen Wärme und der Temperaturkoeffizient des Widerstandes zeigen bei 400° ein nicht zu erwartendes Maximum.

Fe—Pd.

1. R. Hultgren, *Concerning the existence of a two-phase region in the ordering process.* J. chem. Physics **7** (1939) 202—203.

Verfasser wirft die Frage auf, ob das Zweiphasengebiet, das von mehreren Beobachtern bei der Bildung von Überstrukturen beobachtet wurde und den geordneten und den ungeordneten Zustand nebeneinander aufweist, einem Gleichgewichtszustand entspricht, oder ob es sich um eine nicht zum Ende durch gelaufene Umwandlung handelt. Anknüpfend an eine frühere Arbeit[1]) im System *Fe — Pd*, wo bei 51,9 Atom% *Pd* geordneter und ungeordneter Zustand nebeneinander beobachtet wurden, wird jetzt die gleiche Legierung zur Beantwortung dieser Frage herangezogen. Eine bei 600° eine Woche lang getemperte und dann abgeschreckte Probe zeigt vollständige Ordnung an, eine andere, die zwei Tage bei 750° getempert und abgeschreckt war, dagegen nicht. Nun wird eine bei 750° getemperte auf 690° abgekühlt und ihr die erste, vollständig geordnete beigesellt, beide sodann, bei 690°, fünfzehn Tage getempert und dann abgeschreckt. Die geordnet gewesene Probe zeigt jetzt teilweise Unordnung, die ungeordnete bleibt so. Es folgt der Schluß, daß es sich hier um eine nicht beendete Umwandlung handelt, und nicht um einen Gleichgewichtszustand. Somit kann angezweifelt werden, ob es sich in anderen Fällen des Schrifttums bei beobachteten Zweiphasengebieten um ein Gleichgewicht handelt.

2. R. Hultgren and C. A. Zapffe, *An X-ray study of the iron-palladium and nickel-palladium systems.* Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **133** (1939) 58—68. Techn. Publ. 1047.

Der Teil der Veröffentlichung, der sich auf das System *Fe — Pd* erstreckt, deckt sich inhaltlich mit den früheren Veröffentlichungen über das gleiche Gebiet[1]). Ein Schaubild ist angegeben, dessen Phasengrenzlinien aber nicht als genau bezeichnet werden. — Hinzugefügt mag werden, daß Eisen in dem flächenzentrierten Palladium hochgradig löslich ist, bis zu etwa 65,5 Atom%, im Gegen-

[1]) R. Hultgren, C. A. Zapffe, Z. Kristallogr. (A) **99** (1938) 509. SB VI, 165. — Nature **142** (1938) 395. SB VI, 166.

satz zur anderen Seite des Systems, wo Palladium nur gering, bis etwa 2,4 Atom%, in Eisen (α) löslich ist. Bemerkenswert ist (auf der *Pd*-reichen Seite), daß die Gitterkonstante erhebliche Abweichungen des Verlaufs von der Vegardschen Geraden zeigt.

Fe—Ni.

E. A. Owen and A. H. Sully, *The equilibrium diagram of iron-nickel alloys.* Phil. Mag. (7) **27** (1939) 614—636.

Etwa 20 Legierungen von Atomprozentgehalt 2,96 bis 46,74 Nickel werden zur Feststellung der Grenzen des α-, ($\alpha + \gamma$)- und γ-Gebietes als Funktion der Temperatur röntgenographisch untersucht. Die Wärmebehandlung erfolgt im Vakuum, sowohl für die Barren, als auch für das aus diesen zur Untersuchung hergestellte Pulver, Abschreckung aus 800°, 700°, 600°, 500°, Anlassen bei 400° und 450°, langsame Abkühlung usw., s. d. Originalarbeit.

Die Röntgenuntersuchung erfolgt in Spezial-Heiz-Kameras, die bis zu 550° gebraucht werden können, und in einer weiteren, mit Vakuum, die bis 800° anwendbar ist.

Als Endergebnis wird die folgende Tabelle für die Grenze des γ-Gebiets gegen das Zweiphasengebiet ($\alpha + \gamma$) angegeben:

Temperatur	Nickelgehalt in Atom%
800	4,5
700	9
600	14
550	18,5
500	26,5
450	34
400	41,5
350	49
300	56,5

Die Fig. 51 zeigt den Verlauf der Grenzen[1]).

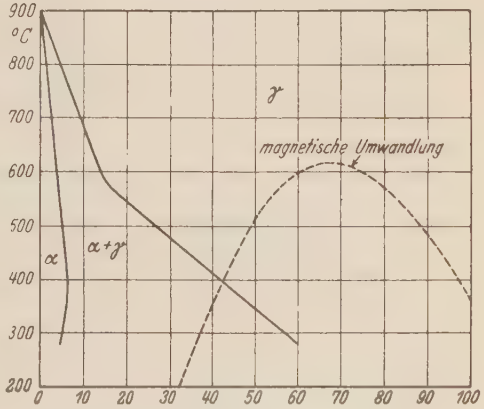


Fig. 51. *Fe—Ni.*

2. E. A. Owen and B. D. Burns, *Crystal structure of a natural nickel-iron alloy.* Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1939) 415—424.

Substanz: Eine natürlich vorkommende Eisen-Nickel-Legierung, das Mineral „Awarnit" vom Grant's Pass, Josephine County, Oregon, wird analytisch und röntgenographisch untersucht. Sie enthält 26,50% *Fe*; 60,42% *Ni* und 13,07% Verunreinigungen. Die Dichte beträgt 6,6.

[1]) Das System *Fe — Ni* ist Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen. S. SB I, 521ff.; SB II, 634ff.; SB III, 582; SB IV, 228ff.; SB V, 124ff.; SB VI, 169.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Co*- und *Fe*-Strahlung.

Ergebnisse: Das Mineral zeigt ein flächenzentriertes Gitter, mit: $a = 3{,}5516$ Å. Eine metallurgisch hergestellte Legierung derselben metallischen Zusammensetzung (68,4% *Ni*) ergibt 3,5550 Å. Der Unterschied wird auf die Verunreinigungen zurückgeführt. Die künstliche Legierung zeigt auch die größere Dichte, nämlich 8,5.

Das Mineral enthält das dreißigfache Volumen Gas, ein Gemisch von gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlenoxyd. Dieses wird durch Temperaturerhöhung bis zu 900° ausgetrieben, ohne daß sich die Gitterkonstante ändert.

3. P. Leech and C. Sykes, *The evidence for a superlattice in the nickel-iron alloy.* Philos. Mag. J. Sci. (7) **27** (1939) 742—753.

Substanz: Eisen von 99,96% Reinheitsgrad und Nickel, gleichfalls sehr rein, werden zu einer Legierung von 24,91% *Fe* und 75,04 *Ni* verschmolzen. Das sind 74,3 Atom% *Ni*, was der Zusammensetzung $FeNi_3$ entspricht. Aluminium ist in der geringen Verunreinigung von 0,02 % enthalten.

Bei den Messungen der spezifischen Wärme zeigen sich zwei Maxima bei 525° und 590°, eine Umwandlung andeutend, und zwar bei einer von 700° abgeschreckten Probe. Beide Buckel werden einem Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand zugeschrieben, die negative Ausbuchtung aber, die dem ersteren Buckel (bei 525°) vorangeht, dem umgekehrten Prozeß. Es wird also, im Gegensatz zu Kaya[1]) und Haworth[2]) eine Überstruktur des $FeNi_3$ behauptet, was im folgenden röntgenographisch belegt wird.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit monochromatisierter K_α-Strahlung von Kobalt.

Ergebnisse: Eine Pulverprobe, die von 700° abgeschreckt ist, zeigt keine Überstrukturlinie. Dagegen sind solche deutlich bei einer Probe zu erkennen, welche während 500 Stunden zwischen 490° und 370° abgekühlt ist. Es finden sich die Linien $\Sigma h^2 = 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13$ und 14.

Das andersartige Ergebnis von Haworth wird auf den geringeren Nickelgehalt und die Gegenwart anderer Metalle geschoben, was eine erhebliche Trägheit der Umwandlung verursacht.

Ni—Nb.

G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwiauer, *Über die Gewinnung von festen Niob-Nickellegierungen durch Reduktion von Niobpentoxyd bei Gegenwart von Nickel.* Z. Elektrochem. **45** (1939) 881—884.

Substanz: Niobpentoxyd, Nb_2O_5, wird mit Carbonylnickelpulver in solchem Verhältnis gemischt, daß sich bei der Reduktion die Legierung der gewünschten Zusammensetzung bildet. Das Pulver wird zu Vierkantstäbchen gepreßt und bei 1100° bis 1150° im Pythagorasrohr durch Wasserstoff reduziert. Die Legierungen werden bei verschiedenen Temperaturen, 1000°, 1150°, 1220° im Argonstrom getempert und schnell abgeschreckt. Alsdann werden durch Bohren Pulver hergestellt.

---

[1]) Kay , J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo Ser. 2 Vol. 11, Nr. 2 (1938), 31.

[2]) F. E. Haworth, Physic. Rev. **54** (1938) 693. SB VI, 169.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen im Markröhrchen mit nickelgefilterter *Cu*-Strahlung.

Ergebnisse: Unter Aufweitung löst sich das Niob im Nickelgitter, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Temperung ist. Die Tabelle vermittelt die Ergebnisse, die Figur zeigt den Gang der Gitterkonstanten.

Atom% *Nb*	Temperatur der Temperung	*a* in Å
0	520°	3,519 ± 0,001
3,2	1000°	3,538 ± 0,002
6,5	1000°	3,552 ± 0,002
7,9	1220°	3,566 ± 0,002
10,0	1000°	3,552 ± 0,002
10,0	1150°	3,564 ± 0,002
13,7	1000°	3,553 ± 0,002
13,7	1220°	3,577 ± 0,002

Die Löslichkeit des Niob im Nickel bei der eutektischen Temperatur (1265°) beträgt etwa 20 Gew.%, was mit den durch thermische Analyse gefundenen Ergebnissen übereinstimmt. — Der Arbeit ist ein Zustandsschaubild des Systems *Ni — Nb* (der nickelreichen Seite) beigegeben. An die α-Phase schließt sich ein Gebiet an, das der hypothetischen Legierung Ni_3Nb zugewiesen wird.

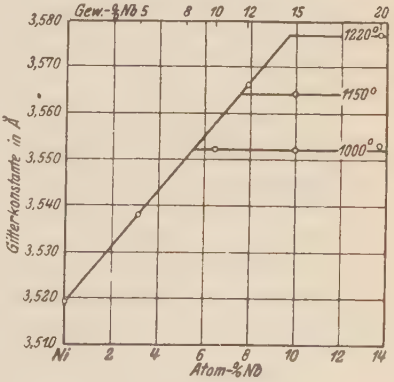


Fig. 52. *Ni—Nb.*

Ni—Pd.

R. Hultgren and C. A. Zapffe, *An X-ray study of the iron-palladium and nickel-palladium systems.* Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **133** (1939) 58—68. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 1047.

Nickel und Palladium bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, in welcher die Gitterkonstante, in Abweichung vom Vegardschen Gesetz, stets oberhalb der Verbindungsgeraden verläuft.

Pd—Mn.

G. Grube und O. Winkler, *Die Struktur der γ-Mischkristalle im System Palladium-Mangan.* Eine Berichtigung. Z. Elektrochem. **45** (1939) 784—787.

Die Arbeit stellt eine Berichtigung zu früheren Arbeiten von Grube und Mitarbeitern[1]) über das System *Pd — Mn* dar. Dort war angenommen worden,

[1]) G. Grube und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **42** (1936) 805, 815. SB IV, 231.

daß auf der manganreichen Seite die γ-Mischkristalle ein kubisch-flächenzentriertes Gitter besitzen Die Auffindung einer vierten Modifikation des *Mn*, der δ-Phase[1]), veranlaßt eine Überprüfung der Struktur auf der *Mn*-Seite. Dazu werden Legierungen von 96,0; 97,5 und 99,0 Atom% *Mn* eingeschmolzen, bei 1150° getempert und abgeschreckt. Davon werden Debye-Aufnahmen mit *Cr*-Strahlung und Aluminiumpulver als Eichsubstanz hergestellt. Es zeigt sich eine tetragonal-flächenzentrierte Phase mit den Abmessungen:

Atom%	a in Å	c in Å	$c:a$
96,0	3,770	3,619	0,960
97,5	3,770	3,581	0,950
99,0	3,77	3,58	0,95

Auf der 99%-Aufnahme sind die Linien etwas unscharf, und es ist β-*Mn* zu erkennen. Bei 93% findet ein stetiger Übergang in das kubisch-flächenzentrierte Gitter statt. Die zwischen 1070° und 1160° stabile Phase hat also nicht kubisch-flächenzentrierte, sondern tetragonal-flächenzentrierte Struktur. Die Struktur der zwischen 1160° und dem Schmelzpunkt stabilen δ-Phase konnte noch nicht aufgeklärt werden. weil sie nicht abschreckbar ist.

Fe—Cu—Al.

A. J. Bradley and H. J. Goldschmidt, *An X-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys. Part I. — Alloys rich in iron and copper.* J. Inst. Metals **65** (1939) 157—169. — *Part II. — Alloys rich in aluminium.* Ebenda 195—210.

Von Bradley und Mitarbeitern[2]) sind bereits die ternären Systeme *Fe — Ni — Al* und *Cu — Ni — Al* untersucht worden. Diesen schließt sich jetzt das System *Fe — Cu — Al* an, mit der Absicht, das quaternäre System *Fe — Cu — Ni — Al* künftighin zu erforschen.

Verwendet werden reinste Substanzen, von 99,97% Gehalt. Die Legierungen werden drei Tage getempert und dann langsam — 10° pro Stunde — auf Zimmertemperatur abgekühlt. Pulveraufnahmen mit *Co*-Strahlung.

Die Fig. 53 gibt das ternäre Diagramm der Originalarbeit wieder, die Fig. 54, in vergrößertem Maßstab die *Al*-Ecke. Die Originalarbeit, Teil II, enthält noch weitere vergrößerte Abbildungen der in Fig. 53 umrahmten Teile. Es bedeuten: Leere Kreise: Einphasengebiete, halb ausgefüllte Kreise: Zweiphasengebiete, geschwärzte Kreise: Dreiphasengebiete. Teil I behandelt die *Al*-arme Seite des Systems, die deutlich von der *Al*-reichen getrennt ist. Hier werden nur die kubisch-flächenzentrierte α-Phase des Kupfers, die kubisch-raumzentrierte des Eisens und die komplex-kubische γ-Phase der Verbindung Cu_9Al_4 gefunden.

In der α-Phase ist eine geringe Löslichkeit des Eisens nachweisbar, Magnetismus zeigt sich erst oberhalb $2^1/_2$%. Aluminium löst sich im Kupfer bis etwa

[1]) Vgl. das Referat über das System *Cu — Mn*, S. 186.

[2]) A. J. Bradley, H. Lipson, Proc. Roy. Soc. London (A) **167** (1938) 421. SB VI, 158. — A. J. Bradley, A. Taylor, ebenda, **166** (1938) 353. SB VI, 167.

20%, wobei sich die Gitterkonstante von 3,6075% Å bis zu 3,6551 Å aufweitet. Zum Teil kann hier das Kupfer durch Eisen ersetzt werden, was die Gitterkonstante jeweils um den gleichen Betrag herabsetzt. Das Feld der α-Phase schmiegt sich schmal an die *Al*-Seite des Diagramms an.

Das β-Feld des Eisens zerfällt in drei Teilfelder. Bei kleinen *Al*-Zusätzen erfolgt eine ungeordnete Substitution. In der Nähe der Verbindung Fe_3Al zeigt sich eine Überstruktur, in welcher die Würfelecken abwechselnd mit *Al*- und *Fe*-Atomen besetzt sind, die β_1-Phase. Nahe bei 50 Atom% *Al* bildet sich

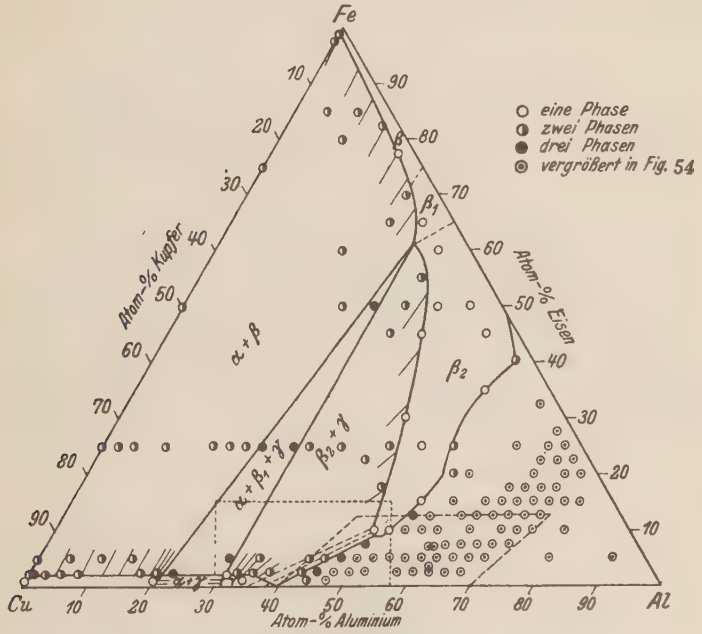


Fig. 53. *Fe—Cu—Al.*

die β_2-Phase, eine Überstruktur, bei der alle Würfelecken vom Aluminium ein genommen werden, während die Würfelmitte entweder von *Fe*- oder *Cu*-Atomen besetzt ist. Dabei zeigt sich, daß der Ersatz des Eisens durch Kupfer das Gitter dehnt. — Zur β_1-Phase wäre noch hinzuzufügen, daß sich Spuren eines flächenzentrierten Gitters mit großer Würfelkante zeigen, jedoch nur bei sehr reinem Aluminium. Möglicherweise wandelt sich die Verbindung Fe_3Al aus einer raumzentrierten in eine flächenzentrierte Form um[1]).

Die γ-Phase ist schon früher behandelt (System *Cu — Ni — Al*). Die Bereiche der Zwei- und Dreiphasengebiete sind aus der Abbildung zu ersehen.

Im Teil II werden die *Al*-reichen Legierungen abgehandelt, deren deutlich abgegrenztes Feld ein außerordentlich vielgestaltiges ist. Es finden sich zehn

[1]) Bezüglich Fe_3Al s. A. J. Bradley, A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. London (A) **136** (1932) 210. SB II, 681.

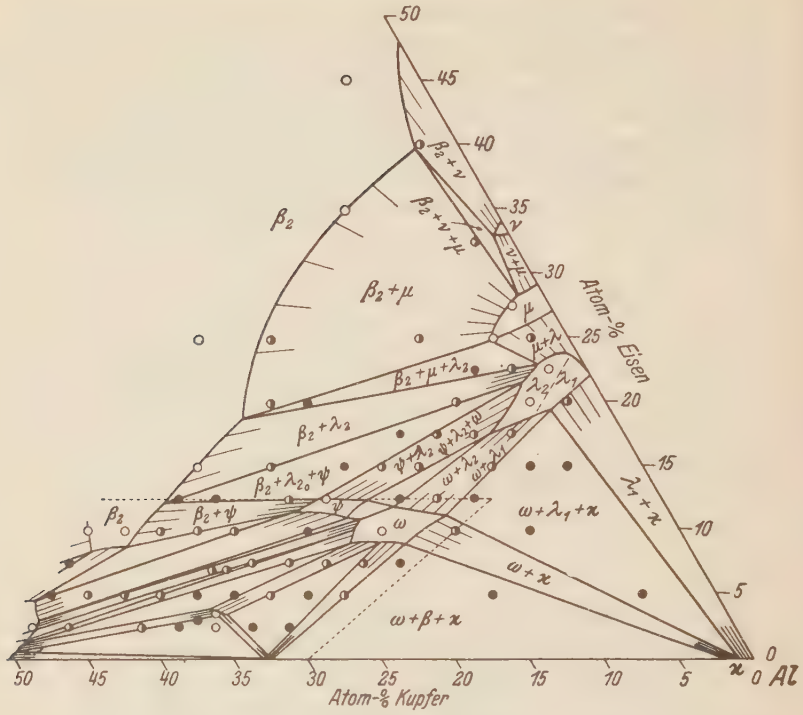


Fig. 54. *Fe—Cu—Al.*

γ	Cu_9Al_4	Komplexe kubische Struktur.
γ_1	$Cu_{32}Al_{19}$	Deformierte γ-Struktur.
γ_2	Cu_3Al_2	Deformierte γ-Struktur.
ζ_2	Cu_4Al_3	Monoklin } verwandt mit dem
η_2	$CuAl$	Orthorhombisch } δ-(Ni_2Al_3-)Typ.
θ	$CuAl_2$	Tetragonal.
λ_1	Al_7Fe_2	Orthorhombisch (?).
μ	Al_5Fe_2	Monoklin (?).
ν	Al_2Fe	Monoklin (?)
β_2	$AlFe$	Kubisch-raumzentriertes Übergitter.
β_1	$AlFe_3$	Kubisch-raumzentriertes Übergitter.
φ	$FeCu_{10}Al_{10}$	Verwandt mit dem δ-(Ni_2Al_3-)Typ.
χ	$FeCu_{10}Al_{18}$	Verwandt mit der φ-Phase.
ψ	$FeCu_2Al_6$	Neuer Typ.
ω	$FeCu_2Al_7$	Neuer Typ.

Dazu die α-, β- und $\varkappa$-Phasen der Ausgangsprodukte.

Einphasengebiete, die schon in den binären Systemen *Fe — Al* und *Cu — Al* auftauchen, sowie vier neue. Außerdem bestehen 29 Zweiphasen- und 16 Dreiphasen-Gebiete. Eine ungefähre Übersicht gibt die Fig. 53, aus der das kenntlich gemachte Gebiet in der Originalarbeit noch einmal vergrößert und beschriftet in Fig. 54 abgebildet ist. Im einzelnen s. d. Originalarbeit. Nebenstehend eine Liste der Einphasengebiete mit der Charakterisierung ihrer Strukturen.

Cu—Al.

J. Calvet, P. Jacquet and A. Guinier, *The age hardening of a copper-aluminium alloy of very high purity.* J. Inst. metals **65** (1939) 177—193.

Eine *Cu — Al*-Legierung mit 5,2% *Cu*, was dem Duraluminium entspricht, wird bei 25°, 100°, 150°, 200°, 250° und 300° über verschieden kurze bis zu sehr langen Dauern (Minuten, Stunden, Tage, bis zu 340 Tagen) gealtert, und bezüglich ihrer Härte, ihres Gefüges (mikroskopisch) und ihrer Struktur untersucht. Beabsichtigt ist, die Härte mit Gefüge und Struktur in Zusammenhang zu bringen.

Die Röntgenuntersuchungen werden mit *Cu*-Strahlung vorgenommen, die an einem gekrümmten Quarzkristall monochromatisiert ist, und gleichzeitig kollimatisiert wird. Die Proben, nur 0,1 mm dick, befinden sich auf der Peripherie der cylindrischen Kamera von 60 mm Durchmesser. Auch ebene Aufnahmen, sowie Reflexionsaufnahmen. Die Aufnahmezeit ist sehr verkürzt. Nach 20 sec erscheinen schon die starken *Al*-Linien, eine nur zu 1% vorhandene Phase kann nach 40 Minuten, bei 0,1% kann sie schon nach 6 Stunden Aufnahmedauer festgestellt werden. Die Auflösung ist sehr groß, selbst für die ersten Linien ist das K_α-Dublett scharf und trennbar.

Es werden zwei Typen von Aufnahmen gefunden, eine Sorte von gewöhnlichem Typ, die den Ausscheidungsvorgang anzeigt, und eine zweite Sorte von besonderem Typ, die eine wesentliche Rolle spielt. Das erstaufgeführte Liniendiagramm erweist sich als das der Verbindung $CuAl_2$[1]) und das des tetragonalen „Zwischenzustandes"[2]).

Das zweite „Strahlendiagramm" ist der Erscheinung des Asterismus ähnlich, muß aber wegen der Monochromasie der Strahlung anders gedeutet werden, was ohne mathematische Erläuterung geschieht. Es rührt danach von regellos im Kristall verteilten Schichten von etwa 4 Å Dicke und 50 bis 100 Å Länge und Breite her, in denen sich die *Cu*-Atome gesammelt haben. Die Richtung des reflektierten Strahles liegt in der Einfallsebene.

Obwohl bei den niederen Temperaturen, 25° und 100°, die Altershärtung sehr ausgesprochen ist, können Ausscheidungsvorgänge mikroskopisch nicht wahrgenommen werden. Röntgenographisch ergeben sich Strahlendiagramme. Bei den hohen Temperaturen, 250° und 300°, sind die kristallinen Ausscheidungen deutlich erkennbar und keine Strahlendiagramme erhältlich, sondern die Linienbilder des $CuAl_2$ und des „Zwischenzustandes". Die Altershärtung ist nicht so ausgeprägt und zeigt mit der Dauer nach einem Optimum einen Rück-

[1]) J. B. Friauf, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 3107. SB I, 541, sowie *C* 16-Typ, SB I, 491.

[2]) G. Wassermann, J. Weerts, Metallwirtsch. **14** (1935) 605. SB III, 592. — G. Wassermann, Z. Metallkde **30** (1938) 62. SB VI, 181.

gang. Bei den mittleren Temperaturen, 150° und 200°, überlagern sich die Erscheinungen.

Das Auftreten des „Zwischenzustandes" wird nach kürzeren Alterungsdauern beobachtet, als dies durch Wassermann geschehen ist. Dagegen wird die Zeitdauer, die zum Auftreten der $CuAl_2$-Phase benötigt wird, als länger beobachtet wie von Wassermann.

Co—Al.

A. J. Bradley and G. C. Seager, *An X-ray investigation of cobalt-aluminium alloys.* J. Inst. Metals **64** (1939) 509—516.

Der gesamte Bereich wird röntgenographisch untersucht. Es wird festgestellt: Aluminium löst sich in der kubischen Form des Kobalts, nicht aber in der hexagonalen. Beim Abkühlen stabilisiert es die kubische Modifikation. Nach mehrtägigem Tempern bei 320° bildet sich die Legierung $CoAl$, während das restliche Kobalt in die hexagonale Form übergeht. $CoAl$ ist raumzentriert-kubisch und löst sowohl *Al* wie *Co*. Bei der idealen Zusammensetzung hat die Gitterkonstante ein Maximum ($2{,}856_4$ Å). Nach beiden Seiten linearer Abfall, auf der *Al*-Seite stärker als auf der *Co*-Seite.

Vier aluminiumreiche Phasen werden festgestellt. Co_2Al_5, mit hexagonaler Struktur[1]), Co_3Al_{13} oder Co_2Al_9, ferner Co_4Al_{13}, im Gleichgewicht mit Co_3Al_{13}, das ein sehr kompliziertes Pulverspektrum aufweist, das aber sowohl von dem des Co_3Al_{13} wie Co_2Al_5 verschieden ist. In der Nähe der Zusammensetzung $CoAl_3$ kündigt sich röntgenographisch eine weitere Phase an, die aber nicht isoliert werden konnte.

Ag—Cd.

1. E. A. Owen, J. Rogers and J. C. Guthrie, *An X-ray study of silver-cadmium alloys.* J. Inst. Metals **65** (1939) 231—246.

Das System ist früher schon mehrfach untersucht[2]). Als Ausgang wird das Zustandsschaubild der Critical Tables[3]) genommen, an dem auf Grund der vorliegenden Arbeit mehrere Korrekturen vorzunehmen sind, so daß sich das hier abgebildete Zustandsschaubild der Originalarbeit ergibt.

Substanz: Die Legierungen werden teils in Korundtiegeln, teils in Quarzglasröhren, in einigen Fällen in Kohletiegeln, die sich in Quarzglasröhren befinden, erschmolzen. Mit den Röhren können die Proben sehr schnell abgeschreckt werden, was im Gebiet mittlerer Konzentrationen von Wichtigkeit ist. Dazu eine besondere Vorrichtung.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Cu*- und *Ni-K*-Strahlung. Die Kameras, eine Faser-Aufnahmen- und eine fokussierende Kammer, sind bis zu 600° zu erhitzen und befinden sich in einem Vakuum von etwa 0,001 mm.

[1]) A. J. Bradley, C. S. Cheng, Z. Kristallogr. (A) **99** (1938) 480. s. $D\,8_{11}$-Typ, SB VI, 11 und 175.

[2]) s. SB II, 700ff.; SB IV, 224.

[3]) Intern. Critical Tables, New York **2** (1927) 421.

Ergebnisse: Das Zustandsschaubild ist dem des Systems $Ag - Zn$[1]) sehr ähnlich und enthält dieselben Phasen und Strukturen: α = kubisch-flächenzentriert (Ag); β = kubisch-raumzentriert; γ = kubisch-raumzentriert mit 52 Atomen in der Zelle; ζ, δ und ε (Cd) sind hexagonale dichteste Packungen.

Die hier ε benannte Phase des reinen Cd ist im Zustandsschaubild der Critical Tables mit η bezeichnet. Die dort als ε aufgeführte Phase konnte nicht bestätigt werden. Neu festgestellt ist dagegen die ζ-Phase, die bei Abkühlung aus der β-Phase bei etwa 427° (α-Grenze) bis 445° ($\beta + \gamma$-Grenze). Diese Grenze —

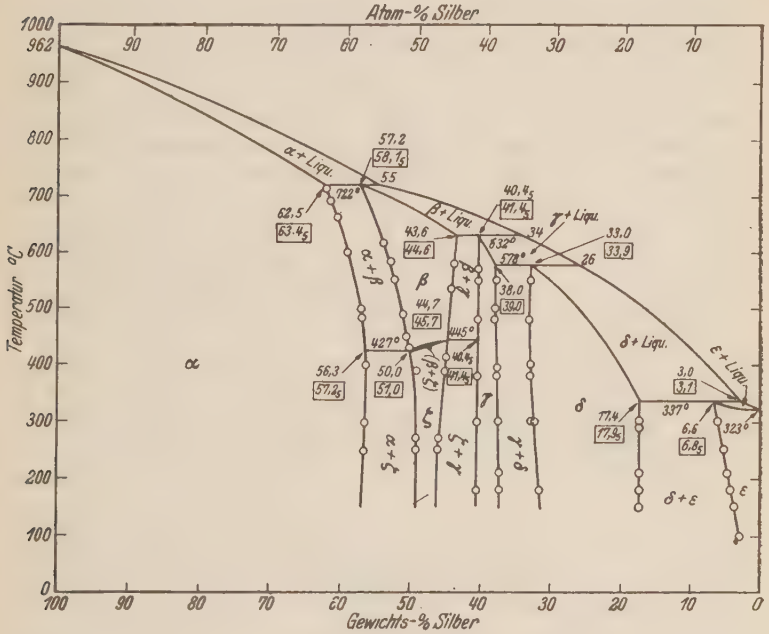


Fig. 55. *Ag—Cd.*

($\beta - \beta + \gamma$) — muß noch weiter untersucht werden. Auch an dieser Stelle entspricht das System $Ag - Cd$ dem System $Ag - Zn$. Ein eutektoider Punkt, entsprechend dem alten Schaubild, konnte an der $\beta - \zeta$-Grenze nicht gefunden werden.

Gitterkonstanten sind von der β-Phase mitgeteilt. Bei 44,62 Atom% Ag und 595° ist $a_w = 3{,}3364_7$ Å, bei 56,28 Atom% Ag und 585° ist $a_w = 3{,}3171_2$ Å.

2. H. Perlitz and R. Aavakivi, *The atomic parameters of γ-silver-cadmium.* Acta Comment. Univ. Tartuensis (Dorpatensis) (A) **35**, 2 (1939) 1—13.

[1]) E. A. Owen, J. G. Edmunds, J. Inst. Metals **63** (1938) 265, 279, 291. SB VI, 160.

Ag_5Cd_8 hat $D\,8_2$-Struktur[1]), mit 52 Atomen im Elementarkörper, jedoch sind die Parameter von früheren Beobachtern nicht bestimmt[2]), wohl aber für Cu_5Zn_8[3]), das, wie die Vergleiche der Pulveraufnahmen[4]) erhärten, die gleiche Struktur besitzt. Die Atomparameter einer Legierung 37,8% *Ag* und 62,2 % *Cd* werden nun unter Benutzung der Intensitätsbeobachtungen von Westgren und Ålstrand[2]) errechnet, indem versuchsweise die Parameterwerte der Cu_5Zn_8-Legierung von Bradley und Gregory[3]) in den Strukturfaktor eingesetzt werden. Dabei ergeben sich viele Unstimmigkeiten in den Intensitätsverhältnissen. Die Errechnung der besseren Parameter für Ag_5Cd_8 erfolgt nun so, daß die zu errechnende Intensität als Funktion der partiellen Differentialquotienten und der zugehörigen fünf Differentiale der fünf zur Verfügung stehenden Parameter betrachtet werden. Die Differentiale sind die Unbekannten, um welche die Parameter vergrößert bzw. verkleinert werden müssen, um die experimentelle Intensitätsfolge zu erfüllen. Die Zahl der Gleichungen wird dadurch praktisch verkleinert, daß nicht die absoluten Intensitätswerte, sondern das Verhältnis je zweier von 15 ausgewählten Reflexen zur Rechnungsbasis genommen wird, bei denen die erste Annäherung (s. o.) besonders große Unstimmigkeit mit dem Experiment ergab. Diese Annäherungsrechnung wird dreimal durchgeführt, und zuletzt befriedigen die errechneten Werte sowohl jene Intensitätsverhältnisse, als auch die Reihenfolge der experimentellen, visuell geschätzten Werte der Intensitäten. Die so gefundenen Parameter sind folgende (Raumgruppe $T_d^3 - I\,\bar{4}\,3\,m$):

$x_1 = 0{,}105$ (für 8 (*c*): (0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$) + ($x\,x\,x$; $x\,\bar{x}\,\bar{x}$; ↻));
$x_2 = 0{,}175$ (für 8 (*c*));
$x_3 = 0{,}358$ (für 12 (*e*): (0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$) ± ($x_3$ 0 0; ↻));
$x_4 = 0{,}310$; $z_4 = 0{,}038$ (für 24 (*g*): (0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$) + ($x\,x\,z$; $x\,\bar{x}\,\bar{z}$; $\bar{x}\,x\,\bar{z}$; $\bar{x}\,\bar{x}\,z$; ↻)).

Die Lagen mit den Indizes 1 und 4 kommen den 32 *Cd*-Atomen, die mit den Indizes 2 und 3 den 20 *Ag*-Atomen zu. Dies wird aus den Abständen gefolgert, welche für die *Cd*-Atome 2,96; 2,95 und 2,99 Å betragen, beinahe wie im reinen *Cd* (2,973 Å), und für die *Ag*-Atome 2,83 Å, dem Wert 2,882 Å im reinen Silber annähernd entsprechend.

Fe–Zn.

F. Halla, R. Weil und F. Götze, *Über das System Eisen-Zink II.* Z. Metallkde **31** (1939) 112—113. Naturwiss. **27** (1939) 96.

Substanz: Aus dem Hartzink eines industriellen Verzinkungskessels werden 0,5 mm lange und 0,1 mm dicke Einkristalle durch Ausbrechen oder elektro-

[1]) s. SB I, 497.

[2]) G. Natta, M. Freri, Rend. Accad. Lincei **6** (1927) 422, 505. SB I, 554. — H. Ålstrand, A. Westgren, Z. anorg. allg. Chem. **175** (1928) 90. SB I, 556.

[3]) A. J. Bradley, C. H. J. Gregory, Philos. Mag. (7) **12** (1931) 141. SB II, 693.

[4]) Vom γ-Messing: A. Westgren, G. Phragmén, Philos. Mag. **50** (1925) 311. SB I, 534.

lytisch nach Montoro[1]) freigelegt. Die Kristalle sind monoklin und häufig verzwillingt, nach (110). Nadelachse ist [001]. Die Analyse führt auf $FeZn_{13}$.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen, Weißenberg-Aufnahmen um [001] (Äquator) mit CrK_α-Strahlung, 1. Schichtlinie mit CuK_α-Strahlung, sowie Weißenberg-Aufnahme, Äquator um [010] mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle, $a = 13{,}65$ Å; $b = 7{,}61$ Å; $c = 5{,}06$ Å; $\beta = 128° 44'$; $a : b : c = 1{,}793 : 1 : 0{,}665$. Aus der Dichte $\sigma_{pyk} = 7{,}18$ wird Z zu 2 errechnet (28 Atome). Der Achsenwinkel wird aus der Weißenberg-Aufnahme [010] (Äquator) errechnet.

Auslöschungen und Raumgruppe: Es sind $(h\,k\,l)$ für $h + k =$ ungerade, $(h\,0\,l)$ für $h =$ ungerade, und $(0\,k\,0)$ für $k =$ ungerade ausgelöscht. Das entspricht den Bedingungen von $C_{2h}^3 - C\,2/m$ bzw. deren Untergruppen $C_s^3 - C\,m$ und $C_2^3 - C\,2$.

Die möglichen Atomlagen werden diskutiert und einige Anordnungen aus Raumbedarfsgründen ausgeschieden. Eine Parametererrechnung wird in Anbetracht der großen Zahl nicht unternommen.

Ag—Ga—Zn.

K. Moeller, *Über die Mischkristallreihe Ag_3Ga — $GaZn$ im ternären System Silber-Gallium-Zink.* Z. Metallkde **31** (1939) 19—20.

Pulveraufnahmen zeigen die Gleichheit der Linienbilder von Legierungen $AgZn$ (50 : 50 Atom%) und Ag_3Ga (75 : 25 Atom%), woraus auf Isomorphie dieser Legierungen geschlossen wird. Die Untersuchung wird ausgedehnt auf das Drei-Komponenten-System Ag — Ga — Zn, und zwar werden drei Legierungen geprüft, die im Dreiecksdiagramm auf der Verbindungslinie der binären Legierungen Ag_3Ga — $AgZn$ liegen. Sie haben die Zusammensetzung:

	Ag	*Ga*	*Zn*	
1.	68,75	18,75	12,5	(in Atom%)
2.	62,5	12,5	25	
3.	56,25	6,25	37,5	

Auch diese Legierungen ergeben das gleiche Pulverdiagramm. Eine Strukturanalyse wird nicht unternommen, sondern darauf hingewiesen, daß Owen und Edmunds[2]) die von ihnen mit ζ bezeichnete Phase $AgZn$ hexagonal als dichteste Packung indiziert haben.

Silber und Legierungen, *Ag—Cd; Ag—In; Ag—Sn; Ag—Sb.*

E. A. Owen and E. W. Roberts, *Factors affecting the limit of solubility of elements in copper and silver.* Philos. Mag. (7) **27** (1939), 294—327.

Substanz: Alle Ausgangssubstanzen sind von höchster Reinheit, Silber und Cadmium 99,95%, Indium und Zinn 99,98% Antimon 99,99%. Die Herstellung der Legierungen aus abgewogenen Mengen geschieht auf verschiedene Weise,

[1]) V. Montoro, *La Ricercha scientifica* (2) Jg. 8, Vol. 2, Nr. 7/8.

[2]) E. A. Owen, J. G. Edmunds, J. Inst. Metals **63** (1938) 291. s. SB VI, 160.

wobei aber in jedem Fall für bestmögliche Durchmischung Sorge getragen wird. Die Legierungen werden tagelang, z. T. wochenlang, wärmebehandelt, teils bei gleichen, teils bei verschiedenen Temperaturen.

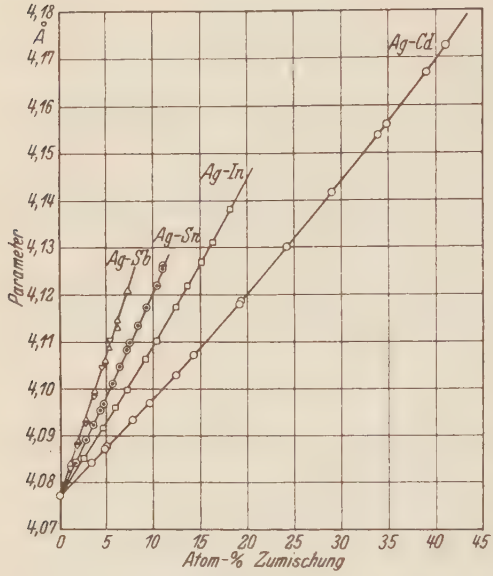


Fig. 56.
Legierungen von Silber mit *Cd*, *In*, *Sn*, *Sb*.

Röntgenmethoden: Zur Bestimmung der Gitterkonstanten — es handelt sich immer um die α-Phase — wird die (422)-Linie, mit Nickelstrahlung gewonnen, benutzt.

Ergebnisse: Die Ergebnisse werden in Tabellenform und in graphischer Darstellung mitgeteilt, die letztere wird hier wiedergegeben. Weiter werden die Grenzen der Löslichkeit der genannten Elemente in Silber und ihr Gang mit der Temperatur bestimmt. Die folgende Tabelle gibt den aus dem Tabellenmaterial der Originalarbeit entnommenen Grenzgehalt in Atom% bei 300° C und den Gehalt bei der höchsten Temperatur an.

Hinzugefügt sind die Gitterkonstanten für die Maxima.

	bei 300°	Maximal-Löslichkeit	Temperatur	Gitterkonstante
Ag — Cd	42,6	42,8	440°	4,1772 Å
Ag — Jn	19,1	20,2	692°	4,1447 Å
Ag — Sn	9,8	11,2	724°	4,1265 Å
Ag — Sb	5,6	7,2	702,5°	4,1219 Å

Die Gitterkonstante von Silber wird zu $4{,}0772_2$ Å bei 18° vermessen. Den Gang der Löslichkeit als Funktion der relativen Volumenvergrößerung gibt die folgende Fig. 57 der Originalarbeit. Auf ihr sind zugleich die analogen Ergebnisse für Kupfer und einige Legierungen zu ersehen (s. d. nachfolgende Referat).

Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen von Hume-Rothery, Mabbot und Channel-Evans[1]). — Weiter werden die Ausdehnungskoeffizienten von Silber und den Legierungen bestimmt. — Die sich

[1]) W. Hume-Rothery, G. W. Mabbot, K. M. Channel-Evans, Trans. Roy. Soc. (A) **223** (1934) 1.

an die Experimentalergebnisse anschließenden theoretischen Betrachtungen erstrecken sich auf den Zusammenhang zwischen Gitterverzerrung und Valenz, sowie den der Maximallöslichkeit und der Elektronenkonzentration.

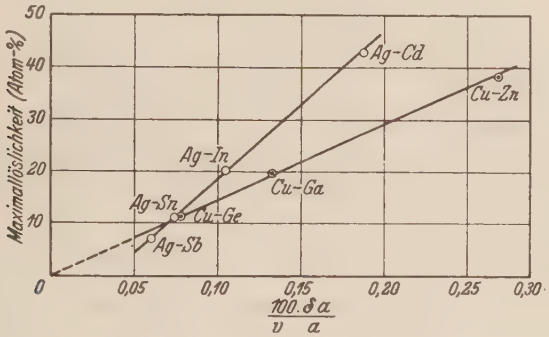


Fig. 57. Silber- und Kupferlegierungen, Maximallöslichkeiten.

Kupferlegierungen, *Cu—Zn*, *Cu—Ga*, *Cu—Ge*, *Cu—As*.

E. A. Owen and E. W. Roberts, *Factors affecting the limit of solubility of elements in copper and silver.* Philos. Mag. (7) **27** (1939) 294—327.

Substanz: Die Herstellung der Legierungen, sowie ihre Wärmebehandlung geht der der Silberlegierungen (s. d. vorstehende Referat) parallel. Der Reinheitsgrad beträgt beim Kupfer und Zink 99,95%, bei Gallium und Germanium 99,9% und bei Arsen 99,99%.

Röntgenmethoden: Verwendet wird Kobaltstrahlung, die Gitterkonstante wird aus der (400)-α-Linie und (331)-β-Linie berechnet, wenn sie kleiner ist als 3,63 Å; bei größerer Gitterkonstante wird Nickelstrahlung angewandt, und zwar die α-Linie für (331).

Ergebnisse: Die Ergebnisse sind, außer durch Tabellen, in der abgebildeten Fig. 58 mitgeteilt.

Die Grenzen der Löslichkeit werden bestimmt

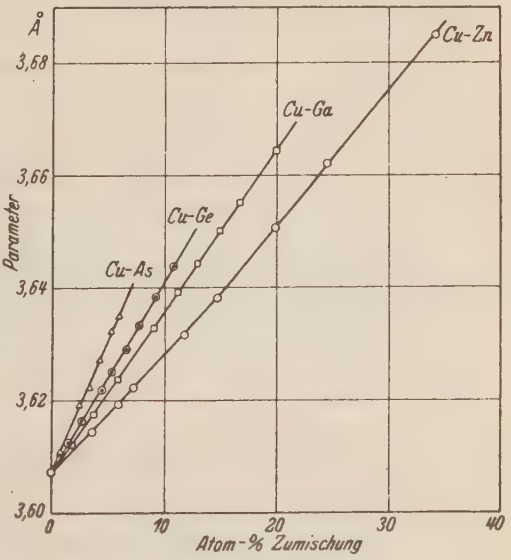


Fig. 58. Kupferlegierungen mit *Zn*, *Ga*, *Ge*, *As*.

und sind, zusammen mit den Temperaturen, bei welchen sie erreicht werden, sowie den dazu gehörigen Gitterparametern in folgender Tabelle angegeben (in Atom%).

	Maximal-Löslichkeit	Temp.	Gitterkonstante
CuZn	38,4	450°	3,6965 Å
CuGa	19,7	620°	3,6641 Å
CuGe	11,4	821°	3,6459 Å
CuAs	6,8	—	(3,6353 Å)[1])

Für reines Kupfer wird $3{,}6074_0$ Å bei 18° gefunden. Über den Gang der Löslichkeit s. die Fig. 57 bei den Silberlegierungen.

Messing, *Cu—Zn.*

H. Nowotny und A. Winkels, *Zur Überstruktur von β-Messing.* Z. Physik **114** (1939) 455—458.

Es wird der experimentelle Nachweis für die Ordnung der *Zn*- und *Cu*-Atome in der β-Phase des Messings[2]) geliefert, die bisher für diese Struktur (*L* 20-Typ, *PdCu*[3])) ausstand. Dies geschieht mit Hilfe des Kunstgriffs, eine Strahlung zur Herstellung von Pulver- und Drehkristallaufnahmen zu verwenden, deren Wellenlänge den Absorptionskanten von *Cu* ($N = 29$) und *Zn* ($N = 30$) benachbart ist, eine Methode, die analog schon von verschiedenen Forschern in anderen Fällen angewendet worden ist[4]). Dafür ist in diesem Falle das Element Gallium ($N = 31$) geeignet. In der Tat treten die erwarteten Linien mit ungerader Indexsumme auf, was für eine *A* 2-Struktur mit ungeordneten Atomen nicht der Fall sein würde. — Damit ist nun experimentell erwiesen, daß dem Übergang von der β'- in die β-Phase die Umordnung der Atome zugrunde liegt.

Alkalimetalle, *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs.*

B. Böhm und W. Klemm, *Zur Kenntnis des Verhaltens der Alkalimetalle zueinander.* Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) 69—85.

Paarweise werden die Alkalimetalle über den ganzen Bereich des Systems thermoanalytisch, magnetisch und auch röntgenographisch untersucht. Die röntgenographische Erforschung erfolgt in Markröhrchen, z. T. bei tiefen, jedoch nicht genau definierten Temperaturen. Im einzelnen hat die Untersuchung die nachfolgenden Ergebnisse, wobei z. T. ältere Angaben anderer Forscher bestätigt werden (Schrifttumangaben s. d. Originalarbeit).

---

[1]) für $5{,}9_4$ Atom%.

[2]) β' ist die höher, β die niedrig temperierte Phase, umgekehrt, wie in SB I, 533, Fig. 234.

[3]) SB I, 487.

[4]) F. W. Jones, C. Sykes, Proc. Roy. Soc. London (A) **161** (1937) 440. — F. E. Haworth, Physic. Rev. **54** (1938) 693. SB VI, 169.

Lithium. *Li* ist mit keinem der anderen Metalle in flüssigem Zustand mischbar, doch ist eine geringe Löslichkeit von *Na* in *Li* (maximale Schmelzpunktsdepression 12°) und auch des *Li* in *Na* (Depression 6° bis 7°) nachweisbar.

Natrium. Die Röntgenuntersuchung weist das Auftreten einer intermediären Phase nach, die der Verbindung $3\,Na \cdot 2\,K$ praktisch nahe stehen dürfte. Die thermische Analyse zeigt, daß die Bildung der Verbindung nicht ganz vollständig ist. — Mit *Rb* ergibt sich keine Verbindung, die Röntgenaufnahmen ergeben das Linienbild beider Metalle nebeneinander, was die thermoanalytischen Ergebnisse bekräftigt. — Auch bei den Mischungen mit *Cs* vermag die Röntgenanalyse kein neues Diagramm aufzuweisen, obwohl die thermische Analyse (und auch die magnetischen Messungen) die Existenz einer Verbindung Na_2Cs erweisen.

Kalium, *Rubidium* und *Caesium.* Diese Metalle zeigen vollkommene Mischkristallbildung über den ganzen Bereich hin, was durch die Röntgenanalyse bestätigt wird.

Bei dem Verhalten der Alkalimetalle untereinander ist also offenbar das Element mit dem kleineren Atomradius maßgebend.

Im einzelnen ist noch hinzuzufügen: die Gitterabstände werden mit den Schrifttumsangaben in Übereinstimmung gefunden: $Na^{20°}$: 4,29 Å; $K^{20°}$: 5,31 Å; $Rb^{-10°}$: 5,66 Å; $Cs^{-10°}$: 6,13 Å. — Die Gitterabstände in den Mischkristallsystemen sind nahezu additiv. — Die Messung der Atomvolumina von *Na* — *Cs*-Legierungen in geschmolzenem Zustande erweist eine geringe Kontraktion, maximal 5%.

Al—Ca.

H. Nowotny und A. Mohrnheim, *Die Kristallstruktur vom Al_2Ca.* Z. Kristallogr. (A) **100** (1939) 540—542.

Substanz: Aus Aluminium von Reinheitsgrad 99,9985% und Calciumspänen von Reinheitsgrad 98%, die in abgeschlossenen Quarzröhren auf 900° erhitzt werden, werden Legierungen um 42,6% *Ca* hergestellt, Al_2Ca.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *CuK*-Strahlung nach Straumanis' Präzisionsmethode.

Ergebnisse: Es ergibt sich eine kubisch-flächenzentrierte Zelle mit: $a = 8{,}02_2$ Å. Aus der Dichte $\sigma_{exp} = 2{,}35$ folgt $Z = 8$ ($\sigma_x = 2{,}39_5$). Die Struktur erweist sich als mit dem *C* 15-Typ (Cu_2Mg)[1]) identisch. Für die Punktlagen: 16 *Al* in (0 0 0; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$) fl. z. und 8 (*a*) in ($\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}$; $\frac{3}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{3}{8}$; $\circlearrowleft$) fl. z. ergeben sich Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den geschätzten beobachteten Intensitäten.

Al—Sr.

H. Nowotny und H. Wesenberg, *Untersuchungen im System Aluminium-Strontium.* Z. Metallkde **31** (1939) 362—363.

Substanz: Das Strontium wird oberflächlich vom Oxyd und Nitrid befreit, in Aluminiumfolie eingekapselt und in Quarzampullen eingeschlossen. Erhitzung

[1]) s. SB I, 490.

eine Stunde auf 1000° im elektrischen Ofen, Abkühlung auf 700° und Abschreckung in Petroleum. Die Mengen sind genau abgewogen. Die Untersuchung erstreckt sich auf 8 Legierungen, bis zu 50 Atom%.

Ergebnisse: Es werden zwei intermediäre Phasen gefunden, die β-Phase, Al_4Sr, und die Phase $AlSr$.

a) Al_4Sr Legierung mit 20 Atom% Sr. Kleine, gut spaltbare Blättchen von großer Härte.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Pulveraufnahmen mit CuK-Strahlung.

Ergebnisse: Tetragonale Zelle mit: $a = 4{,}45$ Å; $c = 11{,}05$ Å; $c : a = 2{,}48$; $\sigma_{pyk} = 2{,}98$, daraus $Z = 2$ (10 Atome), ergibt $\sigma_x = 2{,}94$. Die Auslöschungen zeigen Innenzentrierung an. Die Struktur ergibt sich als die des $D\,1_3$-(Al_4Ba-) Typs. Punktlagen und Abstände s. beim Nachtrag zu diesem, S. 15.

b) $AlSr$. Diese Phase wird in den Gebieten von 25—50 Atom% Sr aufgefunden. Sie zerfällt beim Lagern bei Zimmertemperatur und besonders rasch durch Erhitzen auf 300°, und zwar in die β-Phase und vermutlich Strontium. Von ihr erhält man ein sehr linienreiches Pulverdiagramm, das sich kubisch raumzentriert indizieren läßt, $a = 15{,}8$ Å. Die Struktur dürfte der des β-Messings nahestehen. Mit $\sigma_{exp} = 2{,}8$ errechnet sich $Z = 58$ (116 Atome).

Die Löslichkeit des Strontium im Aluminium ist gering, der eutektische Punkt liegt unterhalb 0,3 Atom% Sr. Die β-Phase vermag bei 700° etwa 5 Atom% Al und 5,7 Atom% Sr zu lösen. $AlSr$ weitet sein Gitter durch Aufnahme von Sr bis etwa 5% (16,4 Å) auf.

Al—Mg.

1. P. Lacombe et G. Chaudron, *Étude par rayons X du revenu de la solution solide aluminium-magnésium.* C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 860—862.

Legierungen von 13,5% (I); 12% (II); 11% (III) und 9% (IV) Magnesium werden bezüglich des Ganges der Gitterkonstanten als Funktion der Dauer der Temperung bei 200° untersucht, wobei die Linie (511) auf die Linie (320) des als Eichsubstanz benutzten $NaCl$ bezogen wird. Rückstrahlaufnahmen mit CuK_α-Strahlung, wobei immer der gleiche Punkt des Probestäbchens bestrahlt wird. Vorherige Homogenisierung bei 445° während 24 Stunden.

Die Legierungen I und II zeigen nach etwa 20 Minuten ein ausgeprägtes Maximum der Gitterkonstanten ($4{,}115_8$ Å bzw. $4{,}106_4$ Å), obwohl zu diesem Zeitpunkte noch keine Spur einer Ausscheidung mikroskopisch zu bemerken ist. Da die Linien sehr scharf sind, kann man das Maximum nicht erklären durch die Anreicherung von Mg-Atomen in einigen Kristalliten auf Kosten benachbarter. Die Hypothese wird ausgesprochen, daß die herumwandernden Mg-Atome anfangs bevorzugte Plätze im Gitter einnahmen, daß also ein Ordnungszustand vor der eigentlichen Ausscheidung besteht. Die Legierungen III und IV zeigen das Maximum nicht, die letztere hat während 30 Stunden der Temperung einen konstanten Gitterparameter, obwohl eine Ausscheidung schon nach 7 Stunden bemerkbar ist. Der Gehalt beschleunigt also (bei I und II) den hypothetischen Ordnungszustand. Die Parameterveränderung scheint durch die Ausscheidung kompensiert zu werden.

2. J. Calvet, A. Guinier, P. Jacquet et A. Silberstein, *Étude du revenue de la solution aluminium-magnésium.* C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1903—1905.

Legierungen von 7,4% und 11,8% Magnesium werden nach einer Erwärmung auf 435° und Temperung bei 200° auf gewöhnliche Temperatur abgeschreckt, und auf ihre Härte, sowie mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Die Dauer der Temperung wird von 5 min bis zu 60 Tagen variiert. — Im Röntgenogramm erscheint die von Riederer[1]) festgestellte β-Phase Al_3Mg_2 erst nach einer Stunde, während die Ausscheidung in feinen Nadeln sich mikroskopisch schon nach 25 min, allerdings mit 1850facher Vergrößerung bemerkbar macht. Eine intermediäre Phase vor der β-Ausscheidung und verschieden von dieser konnte nicht festgestellt werden[2]). Streifungen im Röntgenbild, wie sie beim System *Al — Cu*[3]) erscheinen, werden nicht beobachtet.

Al—Mg—Zn.

P. Lacombe et G. Chaudron, *Sur les étapes du revenu des solutions solides aluminium-magnésium-zinc et leur durcissement structural.* C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1731—1733.

In der früheren (vorstehend unter 1. referierten) Arbeit hatten die Verfasser ihre Messungen dahin gedeutet, daß der eigentlichen, im Mikroskop beobachtbaren Ausscheidung ein Ordnungszustand vorangeht. Dessen Ausbildungsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur des Anlassens und dem Prozentsatz des zugefügten Magnesiums ab. Es war aber bereits angedeutet, daß bei den Legierungen mit geringerem Gehalt, wo die Erscheinung nicht deutlich wahrgenommen wird, die Zumischung eines dritten Metalls, nämlich Zink, als Ersatz für das Magnesium dienen kann. In vorliegender Arbeit wird eine Legierung von 8% Magnesium und 3% Zink auf ihre elastischen Eigenschaften und die Veränderung der Gitterkonstanten untersucht. Zur letzteren Bestimmung wird die (511)—(333)-Linie im Rückstrahlverfahren mit CuK_α-Strahlung verfolgt. In einem Schaubild sind die Elastizitätsgrenze, die Festigkeitsgrenze und der Gitterparameter als Funktion der Dauer der Temperung vereint. Nach 85 Stunden bei nur 100°, bis zu welcher Dauer der Gitterparameter nur langsam, von 4,077$_0$ Å bis 4,075 Å, fällt und die α_1- und α_2-Linien gut trennbar sind, also ein unverzerrtes Gitter vorhanden ist, hört die Trennbarkeit auf. Zugleich verbreitert sich die Linie, behält aber scharfe Ränder, die zugehörigen Gitterwerte fallen stärker bis (bei 250 Stunden) auf etwa 4,061 Å und 4,065 Å. Gerade im Gebiet bis zu 85 Stunden, wo sich also die Gitterkonstante nur schwach ändert, finden aber die stärksten Änderungen der Elastizitäts- und der Bruchfestigkeit statt (um 75% des Anfangswertes). Allein das erste Stadium der Alterung, wo also das klare Röntgenbild eine geordnete Verteilung der Zink- und Magnesiumatome beweist, ist maßgebend für die Änderung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere für das starke Anwachsen der Elastizitätsgrenze.

[1]) K. Riederer, Z. Metallkde **28** (1936) 312. SB IV, 248.
[2]) s. d. vorstehende Referat.
[3]) s. d. Referat *Cu — Al*, S. 195.

Al–Mg–Si.

V. G. Kutznetzov and E. S. Makarov, *An X-ray study of the structure of ternary solid solutions of aluminium with magnesium and silicon and their ageing.* C. R. Acad. Sci. URSS. **23** (1939) 245—249.

Die Aluminiumecke des ternären Systems *Al — Mg — Si* bis zum Totalgehalt von 2,2% *Mg* und *Si* wird nach der Debye-Methode röntgenographisch untersucht, um etwas über die Anordnung der *Mg*- und *Si*-Atome aussagen zu können. Ausgangsmaterial ist Aluminium mit 0,25—0,30% *Si* und 0,08—0,14% *Fe*. Die Legierungen werden 15 Tage lang bei 550° homogenisiert. — Nun werden die experimentellen Gitterparameter mit der hypothetischen Formel $a = 4{,}0412 + 0{,}0040\ q - 0{,}0027\ r$ verglichen, wo 4,0412 die Würfelkante des reinen *Al* in Å und q bzw. r die Atom% des *Mg* bzw. des *Si* bedeuten. Dieser Vergleich wird auf mehreren transversalen und radialen Schnitten des ternären Teildiagramms vorgenommen, ergibt aber keinerlei Übereinstimmung. Es wird der Schluß gezogen, daß Mangesiumsilicid, Mg_2Si, in molekularem Zustand fest im Aluminium gelöst ist.

Zn und *Zn–Al.*

F. Wolbank, *Verformungstexturen von Zinklegierungen und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von Werkstücken.* Z. Metallkde **31** (1939) 249—257.

Das Untersuchungsmaterial besteht aus Feinzinklegierungen von 10% *Al*, 0—2,0% *Cu*, 0—0,03% *Mg*, Rest Feinzink. Im Gleichgewichtszustand bei Zimmertemperatur besteht das Gefüge dieser Legierung aus überwiegend hexagonalen Mischkristallen (α-Phase) und einem geringen Anteil kubisch-flächenzentrierter Kristalle (β-Phase). Die Texturveränderungen werden röntgenographisch an der Orientierung der Basisebene der hexagonalen Kristallite ((0002)-Reflex) verfolgt, ebener Film, Glaskapillarblende von 0,25 mm Durchmesser, 35 mm Länge, Oberflächenbestrahlung.

1. Textur von Preßstangen. Die Orientierung des Röntgenstrahles ist senkrecht zur Stabachse, und einmal unter 72° dazu, jeweils werden Gebiete an der Oberfläche und im Inneren aufgenommen. Die Aufnahmen der Legierung zeigen, daß bei der Mehrzahl der Kristalle die Basisebene einen kleinen Winkel mit der Preßrichtung einschließt, was durch eine Polfigur verdeutlicht wird. — Reines Zink unterscheidet sich wesentlich von der Legierung, die Kristalle sind mit der Basisebene nahezu ebenso häufig parallel zur Stabachse wie quer dazu eingestellt.

2. Textur von gezogenen Stangen (Drähten). Die Texturen von Legierung und Reinzink werden für verschiedene Ziehgrade (16, 36, 49 und 79 %) verfolgt. Das Verhalten der Metalle ist verwickelter und nicht durch eine einfache Polfigur darstellbar. Nach kleinen oder mittleren Ziehgraden stellen sich sowohl bei Legierungen als auch beim Reinzink nahezu sämtliche Kristalle mit der Basis quer zur Drahtachse. Beim Reinzink verschwindet diese Querlage mit höheren Ziehgraden nahezu völlig, es wird ein zweiter Grenzzustand eingenommen, bei welchem die Basisebenen gegen die Drahtachse in dem Winkel von $\pm$ 20° zu liegen kommen. Die Zinklegierung nimmt bei höheren Verformungsgraden diesen Grenzzustand zwar auch ein, doch bleibt die Querlage zu einem erheblichen Teil erhalten.

c) Textur von Blechen. Für die Legierung lassen sich zwei Orientierungsbereiche unterscheiden, einer, bei dem die hexagonalen Achsen einen Winkel von etwa 20° gegen die Blechnormalen und 90° gegen die Walzquerrichtung bilden, und einer, bei welchem sie vorzugsweise eine Lage parallel zur Walzrichtung einnehmen. Es kann nicht entschieden werden, welcher von beiden Bereichen dichter belegt ist. Diese Orientierung ändert sich mit höheren Walzgraden. Die Textur des fertigen Bleches besteht in einer Lage der Kristallbasis nach Richtungen, die etwa 20° mit der Walzrichtung einschließen und parallel zur Querrichtung liegen. — Die Walztextur von Reinzink ist verwickelter, weil das Metall während der Verformung schon rekristallisiert. Doch ist die Orientierung ähnlich der der Legierung.

Des weiteren wird in der inhaltreichen Arbeit (Auszug aus der Dissertation) die Entstehung der Texturen und ihre Bedeutung für das physikalische Verhalten der Werkstücke diskutiert.

Cu—Sb.

1. A. Ôsawa and N. Shibata, *The equilibrium diagram of the copper-antimony system. Fourth report: An X-ray investigation of Cu — Sb alloys.* Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **28** (1939) 1—19.

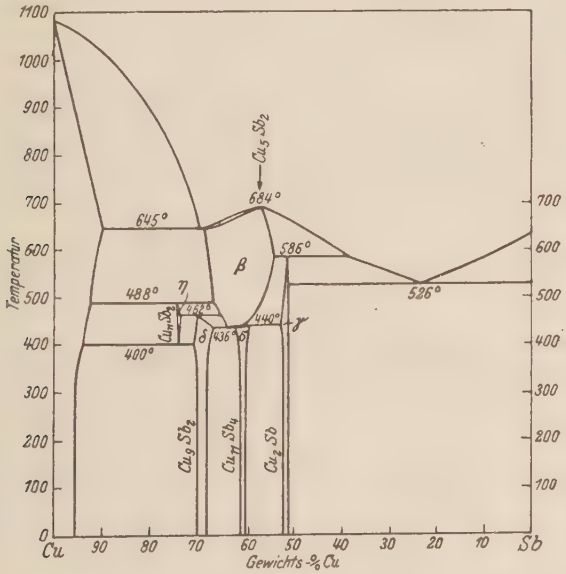


Fig. 59. *Cu—Sb.*

Durch eine Reihe von früheren Untersuchungen ist Shibata mit Mitarbeitern[1]) zur Feststellung von fünf intermetallischen Verbindungen im System

[1]) N. Shibata und Mitarbeiter, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **25** (1936) 527; **27** (1938) 189; **27** (1939) 459.

Cu — Sb gekommen. Es sind dies: $Cu_{11}Sb_2$ (η); Cu_9Sb_2(δ); Cu_5Sb_2(β); $Cu_{11}Sb_4$(θ) und Cu_2Sb (γ), deren Existenzbereiche und Lagen im vorstehenden Zustandsschaubild wiedergegeben wird. In vorliegender Arbeit wird die Struktur dieser Phasen röntgenographisch erforscht[1]).

Die Legierungen werden unter Kohlebedeckung erschmolzen, gegossen und getempert. Die davon erhaltenen Feilspäne werden in verschiedener Weise thermisch behandelt.

Die Pulveraufnahmen werden in Seemann-Bohlin- und in Seemann-Rückstrahlkameras gemacht, teils auch in einer besonderen Hochtemperaturkamera. Verwendet wird *Fe-*, *Cr-*, *Co-* und *Cu*-Strahlung.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Phase	Formel	Gew.% *Cu*	Elementar-Körper	a in Å	c in Å	$c:a$	Z	σ	Bemerkungen
α	—	100 bis 95,3	Kubisch flächenzentr.	$3{,}6079_2$ bis $3{,}6413$	—	—	4	8,92 bis 8,542	
β	Cu_5Sb_2	56,71	Tetragonal raumzentr.	$9{,}01_4$	$8{,}57_4$	$0{,}951_2$	2 n	$\sim$8,9	Besondere Untersuchung dieser Phase, s. das folgende Referat
γ	Cu_2Sb	51,08	Einfach-tetragonal	$5{,}62_1$	$6{,}07_4$	1,081	12	8,446	
δ	Cu_9Sb_2	70,14	Hexagonal	$10{,}836_0$	$8{,}611_2$	$0{,}794_7$	12	8,878	Überstruktur einer hexagonal dichtesten Packung
η	$Cu_{11}Sb_2$	74,17	Rhombisch	$9{,}28_5$	$8{,}62_9$	$b = 8{,}17_9$	49	8,909	deformierte hexagonale Struktur
θ	$Cu_{11}Sb_4$	58,95	Hexagonal	$5{,}494_7$	$8{,}686_3$	$1{,}580_9$	15	8,617	Überstruktur einer hexagonal dichtesten Packung
ε	—	—	Hexagonal rhomboedrisch[2])	$4{,}290_1$	$11{,}237_5$	$2{,}619_4$	6	6,68	Bei Zimmertemperatur löst sich kein Kupfer im Antimon

[1]) Über frühere röntgenographische Untersuchungen dieses Systems mit z. T. noch anderen intermediären Phasen (Cu_3Sb) s. SB I, 596; SB II, 741 (Zustandsschaubild).

[2]) Es ist: $a_{\text{rhomboedrisch}} = 4{,}490_0$ Å; $\alpha = 57°\,4'$, in Übereinstimmung mit E. R. Jette, F. Foote, J. chem. Physics **3** (1935) 605. SB III, 187: $a = 4{,}4976_2$ Å; $\alpha = 57°\,6'\,27''$.

2. A. Ôsawa and N. Shibata, *The structural changes due to quenching and tempering of β-phase alloys of the Cu — Sb system.* Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 28 (1939) 197—216.

Die in der vorangehenden Arbeit[1]) beschriebene Phase β, die oberhalb 440° beständig ist und der Zusammensetzung 56,71 Gew.-% *Cu* entspricht, zeigt beim Abschrecken Strukturwandlungen, es entsteht eine mit β' bezeichnete Phase. Diese wird über den ganzen Existenzbereich von 55,5% bis etwa 68% bei verschiedenen thermischen Behandlungen optisch, dilatometrisch und röntgenographisch untersucht, letzteres mit *Cu*- und *Fe*-Strahlung mittels Pulverdiagrammen.

Die Ergebnisse sind folgende: Bei Abschreckung von 550° und 600° bildet sich die β'-Phase, die bei Temperung mit Volumenvergrößerung erst die δ-Phase, dann mit Kontraktion die θ-Phase ausscheidet (beide hexagonal) und bei 280—300° in diese Phasen zerfällt. Dieser Zerfall findet auch in gegossenen Proben statt. — Legierungen von 55,5—63,5% *Cu*, die aus der β-Region abgeschreckt worden sind, zeige nein tetragonal-flächenzentriertes Gitter, mit: $a = 5{,}91$ Å bis 5,928 Å; $c = 5{,}94$ Å bis 6,08 Å; $c : a = 1{,}007$ bis 1,07. Dagegen zeigt sich bei Legierungen zwischen 63,5% bis 68% *Cu* ein kubisches Gitter mit: $a = 5{,}91$ Å bis 5,928 Å. Letzteres macht bei Temperung (200°) und Alterung (11 Monate) einem tetragonal-flächenzentrierten Gitter Platz, mit: $a = 5{,}94$ Å bis 5,97 Å; $c = 5{,}80$ Å bis 5,88 Å; $c : a = 0{,}972$ bis 0,990. Das kubische Gitter der β'-Phase tauscht das Achsenverhältnis der vorangehenden und folgenden tetragonalen Gitter bei der eutektoiden Zusammensetzung (63,5% *Cu*). Für diese Legierung ergibt sich aus Dichte (~ 8,743) und Volumen die Anzahl von 14 Atomen in der Zelle. Für die Anordnung in der kubischen Zelle wird hypothetisch folgende Lagenverteilung angenommen:

4 *Sb* in: $0\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$;
12 *Cu* in: $0\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,0$;
$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$,

wo bei letzterem dann nicht alle Punkte besetzt sind.

Um zu dem anschließenden tetragonalen, pseudokubischen Gitter mit $c : a \leqq 1$ übergehen zu können, werden die Raumgruppen D^3_{4h} — *P* 4/*n b m* oder D^5_{4h} — *P* 4/*m b m* ausgesucht, die solche Lagen darbieten. Diese wären, in D^3_{4h} — *P* 4/*n b m*:

2 *Sb* in (*a*): $0\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$;
2 *Sb* in (*d*): $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$;
2 *Cu* in (*b*): $0\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ oder in (*c*) $0\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,0$;
8 *Cu* in (*m*): $x, \frac{1}{2} + x, z$; $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z$; $\frac{1}{2} + x, x, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \bar{z}$;
$x, \frac{1}{2} - x, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \bar{z}$; $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, z$; $\frac{1}{2} - x, x, z$.

D^5_{4h} — *P* 4/*m b m* bietet die gleichen Lagen.

Ein Intensitätenvergleich für den kubischen Phasenteil fällt befriedigend aus.

[1]) s. das vorangehende Referat.

Ag—Te.

V. Koern, *Das binäre Legierungssystem Ag — Te.* Naturwiss. **27** (1939) 432.

Mit thermischen, mikroskopischen und röntgenographischen Methoden werden im System *Ag — Te* nur zwei allein vorkommende intermediäre Verbindungen nachgewiesen.

1. α — Ag_2Te (niedertemp. Mod.), wahrscheinlich orthorhombisch, a = 13,0 Å; b = 12,7 Å; c = 12,2 Å.

2. α — $Ag_{12}Te_7$, hexagonale Zelle mit: a = 13,429 Å; c = 8,4508 Å; $c:a = 0{,}629_7 \cdot Z = 3$ (57 Atome).

Die Raumgruppe ist entweder D^1_{6h} — C 6/*m m m* oder D^1_6 — C 62. Beide Legierungen haben noch eine weitere Modifikation, über die jedoch nichts weiter mitgeteilt wird.

Mn—Bi.

1. R. Hocart et Ch. Guillaud, *Sur l'alliage MnBi.* C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 443.

Pulveraufnahmen zeigen, daß die Legierung *MnBi* im *B* 8-(*NiAs*-)Typ kristallisiert. Die Gittermaße sind: a = 4,30 Å; $c = 6{,}1_2$ Å; $c:a = 1{,}42_1$. Der kürzeste Abstand *Mn — Mn* beträgt 3,06 Å, der von *Mn — Bi* ist 2,92 Å.

2. F. Halla und E. Montignie, *Notiz über das System Mn — Bi.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 153—154.

Unstimmigkeit zwischen den Veröffentlichungen derselben Verfasser[1][2] geben die Veranlassung zu einer gemeinsamen Neuuntersuchung des gleichen Systems. Legierungen, die den Zusammensetzungen Mn_2Bi, *MnBi* und $MnBi_2$ entsprechen, in geschlossenen Röhrchen hergestellt und nachfolgender 1- bis 2-stündiger Behandlung (350°, 900°, 1200°) unterworfen sind, werden mi-FeK_α-Strahlung aufgenommen (Pulveraufnahmen). Sie zeigen fast ausschließt lich die Linien des reinen *Bi*, etwa vorhandene intermetallische Phasen sind also weitgehend dissoziiert. Bei den Legierungen Mn_2Bi und *MnBi* treten einige neue Linien, die einer, nicht mit der früher gefundenen Phase *X*[1]) identischen Phase *Z* zugeordnet werden. Wahrscheinlich entspricht *Z* der Zusammensetzung *MnBi*. Für die frühere Phase *X* wird jetzt die Zusammensetzung Mn_2Bi_3 für zutreffender gehalten als die frühere Entscheidung Mn_2Bi. — Die Verfasse bezeichnen diese Notiz selbst als eine nur unvollkommene Klärung.

Mg—Si—Cu.

H. Witte, *Zur Kenntnis der Kristallchemie von Legierungen: Untersuchung im System Magnesium-Kupfer-Silicium mit besonderer Berücksichtigung des Schnittes $MgCu_2$ — $MgSi_2$.* Metallwirtsch. **18** (1939) 459—463.

Die Arbeit deckt sich mit der Veröffentlichung gleichen Titels in der Z. angew. Min. **1** (1938) 255—268[3]).

[1]) U. Fürst, F. Halla, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 285. SB VI, 191.

[2]) E. Montignie, Bull. Soc. chim. France (5) **5** (1938) 343.

[3]) SB VI, 180.

Ti—Co.

H. J. Wallbaum und H. Witte, *Die Kristallstrukturen des $TiCo_2$.* Z. Metallkde **31** (1939) 185—187.

Substanz: Schmelzen der Zusammensetzung $TiCo_2$ scheiden gut ausgebildete Oktaeder aus. Diese sind aber mit einer hexagonalen Struktur, wie sie ein Pulverdiagramm aufweist, unverträglich. Die Röntgenuntersuchung ergibt, daß $TiCo_2$ in zwei Modifikationen kristallisiert, primär im $MgCu_2$-(*C* 15)-Typ[1]) und sich dann sekundär in den $MgNi_2$-(*C* 36)-Typ[2]) umwandelt. Die beginnende Umwandlung macht sich auf einer Drehkristallaufnahme, die um die dreizählige Achse des Oktaeders ausgeführt wird, durch kontinuierliche Linien bemerkbar.

Untersucht werden zwei Legierungen, und zwar mit Pulveraufnahmen mit CoK_α-Strahlung.

a) Legierung $33^1/_3$ Atom% *Ti* und $66^2/_3$ Atom% *Co*. Diese Legierung weist den hexagonalen *C* 36-Typ auf. $a = 4{,}715 \pm 0{,}007$ Å; $c = 15{,}37 \pm 0{,}02$ Å; $c : 2a = 1{,}630$. Aus $\sigma_{pyk} = 7{,}47$ ergibt sich $Z = 8$ (24 Atome).

b) Legierung 35 Atom% *Ti* und 65 Atom% *Co*. Die, nicht ganz einphasige Legierung hat die kubische *C* 15-Struktur, mit: $a = 6{,}691 \pm 0{,}006$ Å. $\sigma_{pyk} = 7{,}25$ ergibt $Z = 8$ (24 Atome). Das Pulverdiagramm ist von einigen Linien des *TiCo* verunreinigt.

Die kürzesten Abstände betragen:

	$MgCu_2$-Struktur	$MgNi_2$-Struktur
Ti — Ti	2,90 Å	2,88 Å
Co — Co	2,37 Å	2,36 Å
Co — Ti	2,77 Å	2,76 Å.

Ti—Zr.

J. D. Fast, *The transition point diagram of the zirconium-titanium system.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 973—983.

Zr und *Ti* bilden sowohl in ihrer kubischen dichtesten Packung als auch in der hexagonalen eine lückenlose Mischkristallreihe. Während nun beim *Zr* der Übergangspunkt bei $862 \pm 5°$ und beim *Ti* bei $885 \pm 10°$ liegt, wird für die Zusammensetzung 1 : 1 dieser Punkt schon bei 545° gefunden, also rund 300° niedriger als bei den Komponenten.

As—Sb.

1. P. E. Wretblad, *Eine neue Deutung der angeblichen β-Phase des Systems As — Sb.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 139—141.

Trzebiatowski und Bryjak[3]) hatten bei einer Untersuchung des Systems *As — Sb* gefunden, daß die beiden Elemente eine lückenlose Mischkristall-

[1]) SB I, 490.

[2]) SB III, 31.

[3]) W. Trzebiatowski, E. Bryjak, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 255. SB VI, 192.

reihe bilden, haben aber bei einigen Legierungen (25,0 bis 46,3 Atom% *As*) die Bildung einer neuen (β-)Phase zu beobachten geglaubt. Der Verfasser möchte aber diesen Fund als eine Mischung der Oxyde von *As* und *Sb* deuten, wofür er eine Reihe von Gründen anführt. Die β-Phase wurde nur an Proben beobachtet, die an der Luft gekühlt worden waren, die mitgeteilten Gitterkonstanten (11,06 Å bis 11,12 Å) haben dieselbe Größe wie die des As_2O_3 (11,05 Å) und Sb_2O_3 (11,14 Å), die Pulverdiagrammlinien der β-Phase stimmen mit denen der As_2O_3 und Sb_2O_3 überein u. a. m.

2. W. Trzebiatowski, *Über die Existenz der β-Phase im Arsen-Antimon-System als Antwort an P. E. Wretblad.* Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 142—144.

Der Verfasser verteidigt den gemeinsam mit Bryjak[1]) festgestellten Befund einer neuen (β-)Phase im System *As — Sb* gegen die Deutung von Wretblad (s. vorst. Referat). Bei der Abkühlung ist Luftzutritt vermieden worden, andererseits sind auch die Unterschiede in den Quadratsummen der Indizierung der β-Phase und von As_2O_3 und Sb_2O_3 größer, als daß sie irrtümlich gedeutet werden könnten. Auch der Unterschied in den Dichten einer Mischung von As_2O_3 und Sb_2O_3 einerseits und der β-Phase andererseits ist zu groß u. a. m.

Ge—Al, Ge—Sn, Ge—Si.

H. Stöhr und W. Klemm, *Über Zweistoffsysteme mit Germanium I. Germanium-Aluminium, Germanium-Zinn, Germanium-Silicium.* Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 305—323.

Germanium bildet mit Aluminium und mit Zinn eutektische Systeme. Bei *Ge — Al* wird der eutektische Punkt bei 29,5 Atom% *Ge* und 424° gefunden. Die Löslichkeit des Aluminiums im Germanium wird röntgenographisch zu höchstens 3—4 Atom%, die des Germaniums im Aluminium zu 2,8 $\pm$ 0,2 Atom% bestimmt.

Bei Germanium-Zinn liegt die eutektische Temperatur bei 232 $\pm$ 1°. Die eutektische Zusammensetzung liegt sehr nahe bei 100% Zinn. Die Löslichkeit von Germanium in Zinn ist bei 195° sicher kleiner als 0,6 Atom%, die des Zinn in Germanium kleiner als 1,0 Atom%.

Germanium und Silicium bilden über den ganzen Konzentrationsbereich eine lückenlose Mischkristallreihe (Diamantstruktur) Die Gitterkonstante hat einen nahezu linearen Gang, die Experimentalkurve verläuft nur wenig unterhalb der geraden Linie.

Die Zustandsdiagramme sind mitgeteilt.

---

[1]) W. Trzebiatowski, E. Bryjak, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 255. SB VI, 192.

Typenbeschreibung organischer Strukturen

OB 11-Typ; Tetramethylammoniumdichlorjodid, $N(CH_3)_4JCl_2$[1]).

Tetragonale Achsen, $Z = 2$; $N(CH_3)_4JCl_2$ hat $a = 9{,}18$ Å; $c = 5{,}80$ Å; $c : a = 0{,}6318$.

Raumgruppe: $D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$.

Punktlagen:

$2\,N$ in (b): $(0\,0\,\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$;
$2\,J$ in (c): $(0\,\frac{1}{2}\,z)$ $(\frac{1}{2}\,0\,\bar{z})$ mit $z_J = 0{,}106$;
$4\,Cl$ in (e): $x, \frac{1}{2}+x, z$; $\bar{x}, \frac{1}{2}-x, z$; $\frac{1}{2}+x, \bar{x}, \bar{z}$; $\frac{1}{2}-x, x, \bar{z}$,
mit $x_{Cl} = 0{,}181$; $z_{Cl} = 0{,}106$.
$8\,C$ (CH_3) in (f): $x\,y\,z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$; $\bar{x}\,\bar{y}\,z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$;
$\bar{y}\,x\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, z$; $y\,\bar{x}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z$,
mit $x_C = 0{,}114$; $y_C = 0{,}053$; $z_C = 0{,}361$.

Nachbarschaft:

Atomart	Atomsymmetrie	Anzahl	Art	Abstand	
J	$S_4 - \bar{4}$	4	N	5,13	
		4	N	5,78	
Cl	$C_s - m$	8	CH_3	3,75 (im Mittel)	Achterkoordination
J	$S_4 - \bar{4}$	8	CH_3	4,56—4,73	
J	$S_4 - \bar{4}$	2	Cl	2,34	Gestreckte lineare Hantel

Bauprinzipien: Die Struktur wird aufgebaut von CH_3-Tetraedern mit dem N-Atom im Zentrum und gestreckten $Cl - J - Cl$-Hanteln von der Länge 4,67 Å. Die Tetraeder bilden quadratische Netze parallel der Basisebene, die von einem um 90° gedrehten Tetraeder zentriert sind. Ihr Abstand ist gleich der c-Kante. In die Mitte zwischen diese Netze schieben sich gleichfalls quadratische Netze der JCl_2-Hanteln, in Diagonalstellung zu den ersteren. Doch sind die JCl_2-Quadrate nicht eben. Die JCl_2 über der a_1-Kantenmitte liegen ebensoviel unter der Mittelebene, wie die über der a_2-Kantenmitte darüber liegen. Ferner ist die eine Schar um 45° gegen die andere gedreht. Die Struktur hat somit große Ähnlichkeit mit der von Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J$ (*OB* 10-Typ, SB I, 607), die ihrerseits der von Phosphoniumjodid, PH_4J, analog ist (*B* 10-Typ, SB I, 89. S. die Fig. 46, SB I, 90). Durch den Ersatz der J-Atome in $N(CH_3)_4J$ durch die JCl_2-Gruppe wird die a-Kante um etwa 33% vergrößert, während die Höhe des Elementarkörpers nahezu die gleiche bleibt. In der Fig. 60 sind drei Elementarkörper übereinander gezeichnet.

[1]) Ref. s. S. 231.

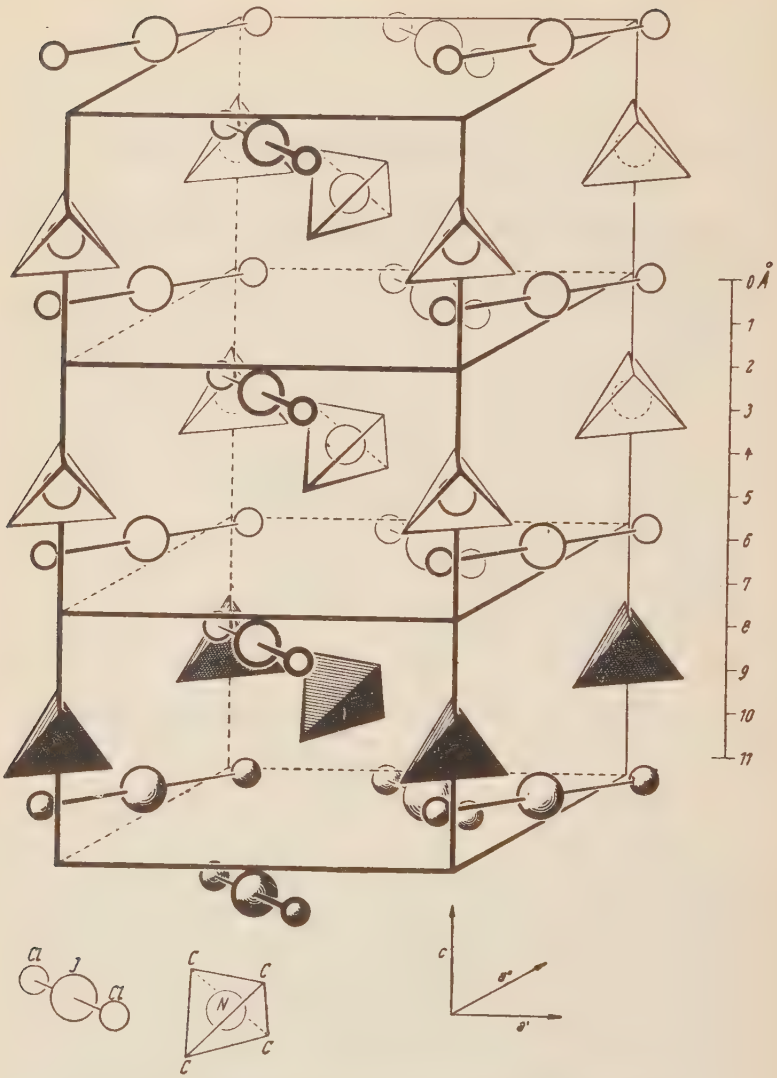


Fig. 60. Tetramethylammoniumdichlorjodid, $N(CH_3)_4JCl_2$.

OE l_1-Typ; Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$[1]).

Rhombische Achsen; $Z = 16$. $Au(C_3H_7)_2CN$ hat: $a = 17{,}06$ Å; $b = 22{,}36$ Å; $c = 10{,}0$ Å; $a : b : c = 0{,}7630 : 1 : 0{,}4473$.

Raumgruppe: $C_{2v}^5 - Pca$.

[1]) Ref. s. S. 232.

Punktlagen: Alle Atome liegen in der allgemeinen Lage 4 (*a*): $x\ y\ z$; $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x, \bar{y}, z$. Die Coordinaten der Goldatome sind:

	x	y	z
Au I	— 0,024	0,14	0
Au II	— 0,058	0,326	0,307
Au III	0,242	0,362	0,295
Au IV	0,277	0,177	— 0,012

In der folgenden Coordinatenangabe sind (der Originalarbeit entnommen) die absoluten Coordinaten der Atome in Ångströmeinheiten angegeben.

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Au I	— 0,4	3,13	0	*Au* III	4,12	8,09	3,13
N I	— 0,63	4,72	1,18	*N* III	4,35	6,5	1,77
$C\,I_0$	— 0,76	5,63	1,85	$C\,III_0$	4,48	5,59	1,1
$C\,I_1$	— 0,16	1,48	— 1,22	$C\,III_1$	3,88	9,74	4,17
$C\,I_2$	0,04	0,23	— 0,35	$C\,III_2$	3,68	11,00	3,30
$C\,I_3$	0,22	— 1,01	— 1,26	$C\,III_3$	3,50	12,23	4,21
$C\,I_4$	— 2,43	2,8	0,05	$C\,III_4$	6,16	8,42	2,90
$C\,I_5$	— 3,33	4,05	— 0,54	$C\,III_5$	7,06	7,17	3,49
$C\,I_6$	— 4,86	3,81	— 0,50	$C\,III_6$	8,59	7,41	3,45
Au II	— 1,0	7,27	3,07	*Au* IV	4,72	3,95	— 0,12
N II	0,97	7,58	3,02	*N* IV	2,75	3,64	— 0,07
$C\,II_0$	2,09	7,78	3,0	$C\,IV_0$	1,63	3,44	— 0,05
$C\,II_1$	— 3,03	6,94	3,13	$C\,IV_1$	6,76	4,27	— 0,17
$C\,II_2$	— 3,54	7,8	1,94	$C\,IV_2$	7,27	3,41	1,01
$C\,II_3$	— 5,07	7,56	1,98	$C\,IV_3$	8,80	3,65	0,98
$C\,II_4$	— 1,23	8,92	4,29	$C\,IV_4$	4,96	2,30	— 1,34
$C\,II_5$	— 0,57	9,43	5,3	$C\,IV_5$	4,30	1,79	— 2,36
$C\,II_6$	— 0,76	10,66	6,22	$C\,IV_6$	4,48	0,56	— 3,28

Bauprinzipien: Vier Molekeln $Au(C_3H_7)_2CN$ treten zu einem Quadrupelmolekül zusammen, und zwar so, daß die vier Goldatome an den Ecken eines Quadrates von 5,18 Å Seitenlänge liegen. Die Seiten dieses Quadrates werden durch die Cyangruppe $C \equiv N$ gebildet. Ob in diesem Zwölfer-Ring relativ zum rhombischen Gittergerüst die Reihenfolge $C \rightarrow N$ oder $N \rightarrow C$ ist, kann nicht angegeben werden. Die Fig. 61 gibt

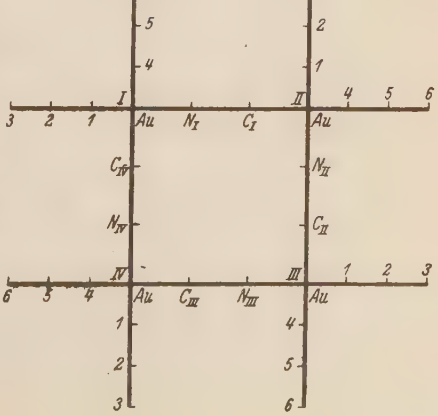


Fig. 61. Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$. — Molekülbild.

ein solches Quadrupelmolekül wieder. Auch die nächsten Valenzen zu den angehängten Propylgruppen liegen in der Quadrat-Ebene. Die vier Goldvalenzen sind also koplanar.

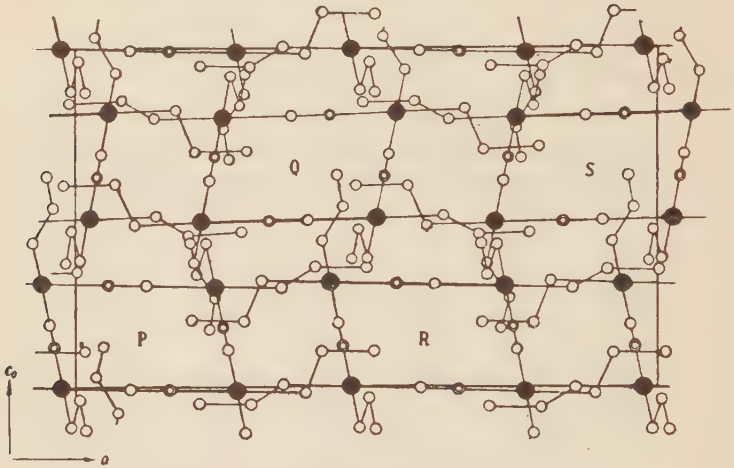


Fig. 62. Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$.
Projektion auf die ac-Ebene.

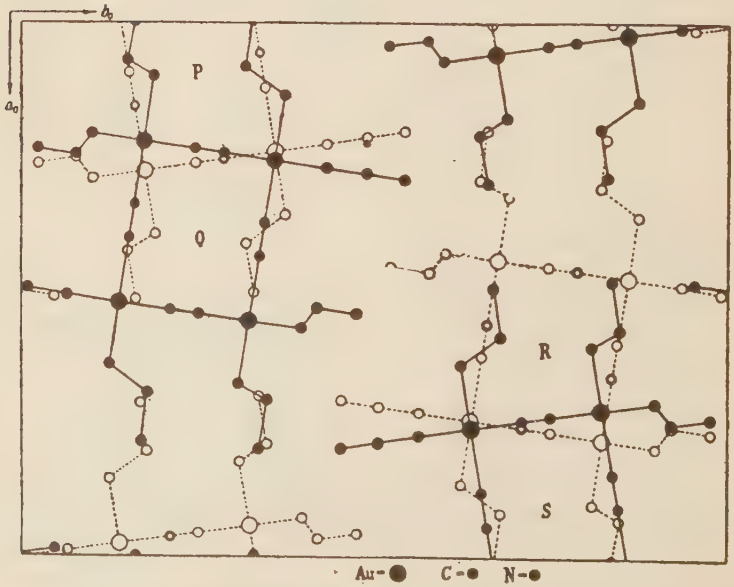


Fig. 63. Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$. — Projektion auf die ab-Ebene.

Nicht mit völliger Sicherheit können die Atomlagen in den Propylgruppen (123, 456) angegeben werden. Der Abstand der *C*-Atome wird mit 1,54 Å, der Bindungswinkel mit 109½° angenommen. Zweifelhaft ist der Winkel, den die Ebene der Propyl-*C*-Atome mit der Quadratebene bildet. Die angegebenen Coordinaten lassen diese Ebene für die 456-Gruppe sich um 30° gegen die Normalebene zum Quadrat drehen, so, daß sich die *C*-Atome 5 und 6 der I. Gruppe dem *Au* II-Atom nähern; entsprechend die anderen 456-Propylgruppen. Dagegen liegen die Ebenen der 123-

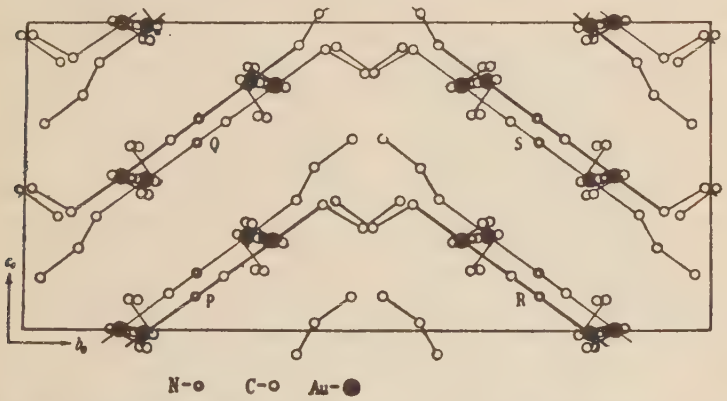


Fig. 64. Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$. — Projektion auf die *bc*-Ebene.

Propylgruppen senkrecht zur Quadratebene und die C_2- und C_3-Atome ragen nach einer Seite des Quadrates (nach oben) heraus. — Durch die Plazierung in dieser Weise wird erreicht, daß die intermolekulare Annäherung nicht kleiner wird als 3,4 Å (3,4 Å—3,92 Å).

Zweckmäßigste Veranschaulichungen sind bei der Fülle der Atome (144) die Projektionen auf die drei Coordinatenebenen, die der Originalarbeit entstammen,

OHO_7-Typ; Chlorquecksilbermethylmercaptid, CH_3SHgCl[1]).

Monokline Achsen. $Z = 4$.

CH_3SHgCl hat: $a = 7{,}45$ Å; $b = 7{,}37$ Å; $c = 7{,}82$ Å; $\beta = 86{,}4°$. $a : b : c = 1{,}0109 : 1 : 1{,}0611$.

Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P\,2_1/c$.

Punktlagen: Alle Atome befinden sich in der allgemeinen Lage 4 (*e*) $x\,y\,z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

mit den Parametern:

	x	y	z
Hg	0,47	0,11	0,20
S	0,26	0,11	0,95
Cl	0,66	0,11	0,43
CH_3	0,07	0,25	0

[1]) Ref. s. S. 237.

Nachbarschaft: Die Abstände betragen: $Hg - S = 2{,}56$ Å; $Hg - Cl = 2{,}36$ Å; $S - CH_3 = 1{,}8$ Å (Annahme). Die zwischenmolekularen Abstände sind: $Hg - S = 2{,}78$ Å; $S - Cl = 3{,}40$ Å. Ferner: $CH_3 - CH_3 = 3{,}91$ Å und $CH_3 - Cl = 3{,}30$ Å.

Bauprinzipien: Die Quecksilberatome liegen annähernd in Ebenen parallel zu (100), was eine analoge Lage des ganzen Moleküls mit sich bringt. Die Fig. 66 zeigt die Lage zweier benachbarter Molekeln.

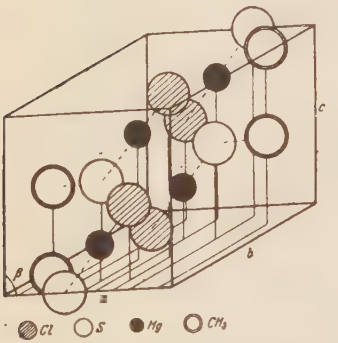


Fig. 65. Chorquecksilbermethylmercaptid, CH_3SHgCl.

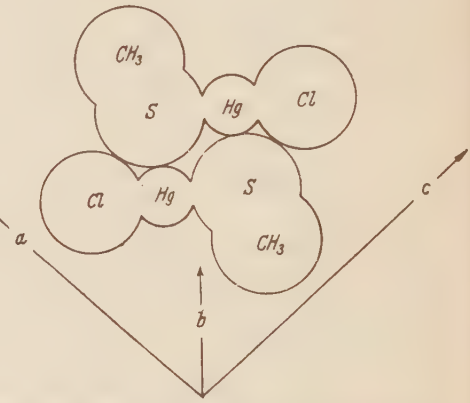


Fig. 66. Chlorquecksilbermethylmercaptid, CH_3SHgCl. — Molekülbild.

Substanztabelle: In der gleichen Raumgruppe und in analoger Anordnung der Atome kristallisiert die entsprechende Äthyl-Verbindung, Chlorquecksilberäthylmerkaptid, C_2H_5SHgCl. Der Einbau eines CH_2-Gliedes hat infolge der Lagerung des Moleküls im Gitter im wesentlichen nur eine Vergrößerung der a-Achse im Gefolge. Die anderen Zellkanten und auch der monokline Winkel ändern sich nur mäßig. Die Abmessungen sind: $a = 9{,}34$ Å; $b = 7{,}45$ Å; $c = 7{,}81$ Å; $\beta = 82{,}5°$; $a : b : c = 1{,}2537 : 1 : 1{,}0483$.

Die Parameter sind:

	x	y	z
Hg	0,475	0,125	0,20
S	0,29	0,125	0
Cl	0,64	0,125	0,38

Auch diese unterscheiden sich nicht viel von den entsprechenden der Methylverbindung.

Die Strukturen zeigen gewisse Verwandtschaften mit der der Quecksilber-Alkyl-Merkaptide[1]).

[1]) A. F. Wells, Z. Kristallogr. **96** (1937) 435. SB V, 151 und $O\ 2_8$-Typ, SB V, 142.

$O\,4_{10}$-Typ; Glykokoll, Glycin, NH_2CH_2COOH[2])

(tritt an Stelle der Beschreibungen SB II 805 und SB IV, 264, wo dieselbe Substanz als Aminoessigsäure den $O\,4_{10}$-Typ erhalten hat):

Monokline Achsen; $Z = 4$.

Für Glycin ist: $a = 5{,}10$ Å; $b = 11{,}96$; $c = 5{,}45$ Å; $\beta = 111° 38'$; $a : b : c = 0{,}426 : 1 : 0{,}456$.

Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P\,2_1/n$.

Punktlagen: Sämtliche Atome liegen in allgemeiner Lage (e): $x\,y\,z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, mit folgenden Parametern:

	x	y	z
O I	0,805	0,410	0,740
O II	0,360	0,360	0,610
C I	0,575	0,380	0,560
C II	0,565	0,365	0,280
N	0,800	0,410	0,245

Bauprinzipien: Die beiden C-Atome und die beiden Sauerstoffatome des Moleküls liegen fast genau in einer Ebene. Das Stickstoffatom ragt schräg aus dieser Ebene heraus. Winkel, Entfernungen der Atome und Gestalt des Moleküls zeigt Fig. 67 (die hinzugeschriebenen Zahlen bedeuten die Erhebung über der Ebene $C(\alpha) - O - O$ (in Å). Die Molekeln bilden Schichten $A\,B\,C\,D$ parallel zur xz-Ebene. Durch die Symmetriezentren sind A und B einerseits, C und D andererseits zu Doppelschichten näher gekettet.

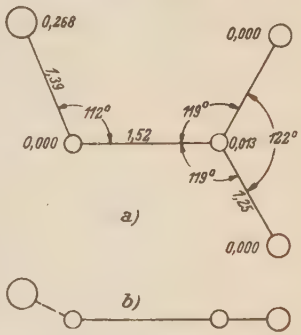


Fig. 67. Glycin, NH_2CH_2COOH. Molekülbild.

Diese Schichten zeigen die Fig. 68 und 69, welche die Ansichten längs der a-, bzw. c-Achse wiedergeben. Die Projektion einer Doppelschicht (AB) auf die Basisebene zeigt Fig. 70. In diesen Figuren sind die Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen durch Doppellinien gekennzeichnet (ausgezogen für Molekeln in der gleichen Schicht). — Zwei Wasserstoffatome des Stickstoffs liegen offenbar auf den Verbindungslinien $N - O$ I (= 2,76 Å) und $N - O$ II (= 2,88 Å) mit benachbarten Molekülen, welche mit der $N - C$-Bindung die Winkel von 118° bzw. 120° und unter sich den Winkel von 108½° bilden. Die Lage eines weiteren Wasserstoffatoms in der vierten Tetraederrichtung, mit Winkel $H - N - C$ II = 109° und einem Abstand von 0,99 Å, zu einem der Sauerstoffatome der oberen Schicht gehörig, ist wahrscheinlich. Dieses Wasserstoffatom hätte die Coordinaten: $x = 0{,}795$; $y = 0{,}490$; $z = 0{,}245$. Alsdann springt eine NH_3-Gruppe heraus, und die Auffassung des Glycin-Moleküls als aus Zwitterionen, $NH_3^+CH_2COO^-$, gebaut, ist naheliegend.

[2]) Ref. s. S. 248.

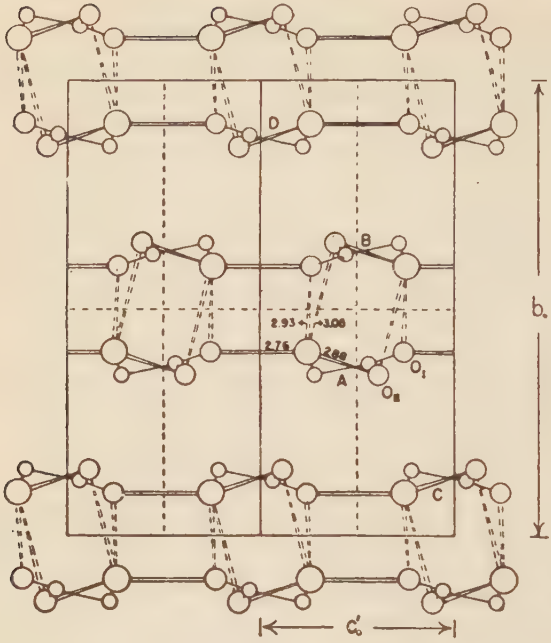


Fig. 68. Glycin, NH_2CH_2COOH. — Projektion längs der a-Achse.

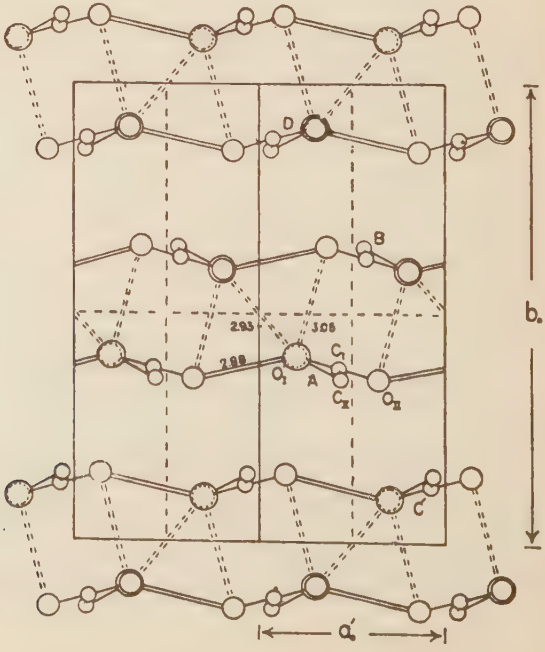


Fig. 69. Glycin, NH_2CH_2COOH. — Projektion längs der c-Achse.

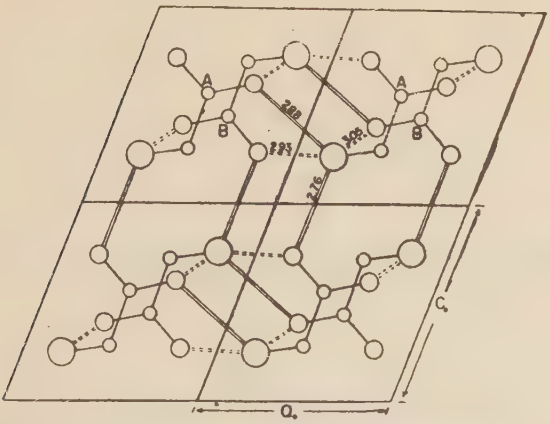


Fig. 70. Glycin, NH_2CH_2COOH. — Projektion auf die $a\,c$-Ebene.

$O\,4_{13}$-Typ; Bernsteinsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$[1][2].

Monokline Achsen; $Z = 2$.

Bernsteinsäure hat:

$a = 5{,}10$ Å;
$b = 8{,}88$ Å;
$c = 7{,}61$ Å;
$\beta = 133°\ 37'$;
$a : b : c = 0{,}5743 : 1 : 0{,}8570$.

Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P\,2_1/a$.

Punktlagen: Alle Atome befinden sich in der allgemeinen Lage 4 (f):

$\pm (x\ y\ z,\ \frac{1}{2} + x,\ \frac{1}{2} - y,\ z)$.

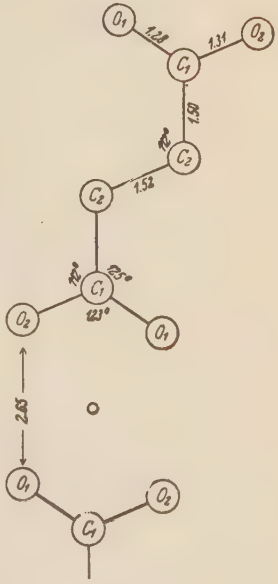


Fig. 71. Bernsteinsäure. Molekülbild.

[1]) Über α- und β-Form der Bernsteinsäure s. SB II, 855 und 859. Die vorliegende ist die in SB II, 855 mit β bezeichnete Form.

[2]) Ref. s. S. 234.

Die Parameter sind:

	x	y	z
C I	0,021	0,036	0,258
C II	0,056	0,067	0,081
O I	—0,133	—0,080	0,253
O II	0,167	0,142	0,422

Bauprinzipien: Das Molekül hat vorstehende Form, aus der auch die Abstände und Winkel zu ersehen sind. Jedoch ist es nicht eben, sondern die *COOH*-

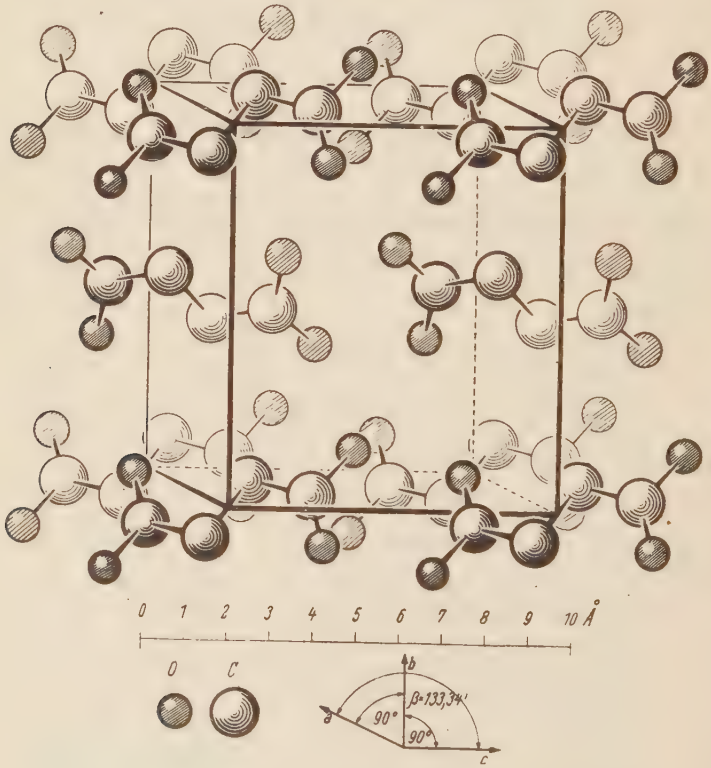


Fig. 72. Bernsteinsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Gruppe ist um 11° um die Verbindungslinie C I—C II aus der Ebene der C-Atome herausgedreht. Es ist zentrosymmetrisch, sein Mittelpunkt liegt in einem Symmetriezentrum. Der Länge nach schmiegt es sich an die c-Achse an, die Ebene des flachen Molekels ist um 30° gegen die (100)-Ebene geneigt.

$O\,5_2$-Typ; Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$[1].

(An Stelle der Typenbeschreibung von SB I, 621 zu setzen).

Trikline Achsen; $Z = 1$.

Hexamethylbenzol hat:

$a = 8{,}92 \pm 0{,}02$ Å; $b = 8{,}86 \pm 0{,}02$ Å; $c = 5{,}30 \pm 0{,}01$ Å;

$\alpha = 44°\,27'$; $\beta = 116°\,43'$; $\gamma = 119°\,34'$. $a : b : c = 1{,}0068 : 1 : 0{,}5982$.

Raumgruppe: $C_i^1 - P\,\bar{1}$.

Punktlagen: Sämtliche Atome in der allgemeinen Lage 2 (*i*): $x\ y\ z$, $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$. Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum, das nach (0 0 0) verlegt ist.

	x	y	z		x	y	z
C (*A*)	0,372	0,234	— 0,016	*C* (*D*)	0,177	0,111	— $0{,}007_2$
C (*B*)	0,144	0,379	— $0{,}007_5$	*C* (*E*)	0,069	0,180	— $0{,}003_3$
C (*C*)	— 0,227	0,146	0,008	*C* (*F*)	— 0,108	0,069	$0{,}003_9$

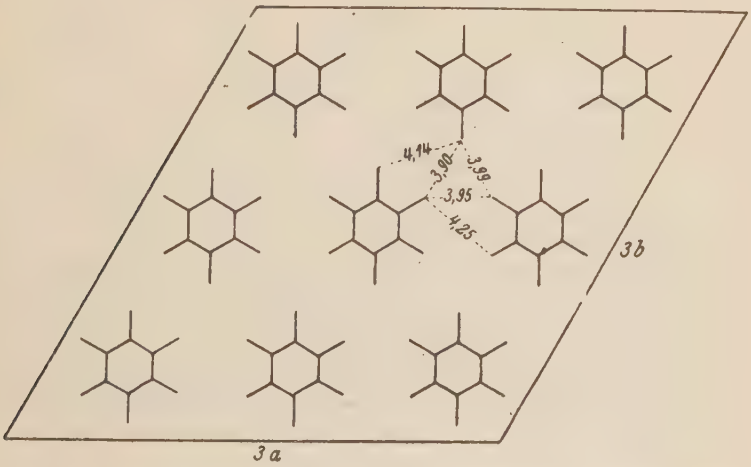


Fig. 73. Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$. — Moleküllage in einer *c*-Ebene.

Bauprinzipien und Nachbarschaft: Das Molekül ist hexagonal, die Seitenlängen des Benzol-Sechsecks betragen 1,39 Å, die Abstände der Methylgruppen sind 1,53 Å. Das Molekül bildet mit der (001)-Ebene einen kleinen Winkel, es ist eine Drehung um 1° 8′ um eine durch das Molekül gehende; zur kristallographischen *b*-Achse parallele Achse erfolgt. — Von dieser minimalen Herausdrehung abgesehen, bilden die Molekeln benachbarter Elementarkörper eine nahezu exakte hexagonale Teilung der (001)-Ebenen, was aus der nahezu gleichen Länge der *a*- und *b*-Achse und der geringen Abweichung des Winkels γ von 120° hervorgeht. Aus der Fig. 73 ist dies

[1]) Ref. s. S. 264.

ersichtlich; zugleich sind in die Figur die Molekular-Abstände in dieser Ebene eingetragen. Solche Schichten liegen nun übereinander, aber nicht senkrecht, sondern in trikliner Verschiebung. Es befindet sich jeweils der Mittelpunkt eines Moleküls über dem Zwischenraum zweier Moleküle der darunter liegenden Schicht. So wird erreicht, daß die Methylgruppen, die ja aus der Molekelebene mit den Wasserstoffatomen herausragen, nicht aufeinander stoßen, sondern eine engste Packung einnehmen. Die kürzesten Abstände zweier Methyl-Kohlenstoffatome zwischen zwei übereinander liegenden Schichten betragen 3,87 Å und 3,98° Å. Die kürzesten $C - C$-Abstände überhaupt, 3,70 Å und 3,78 Å, finden sich da, wo ein Methylkohlenstoff

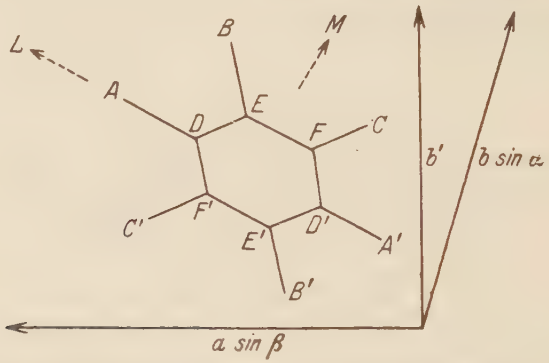


Fig. 74. Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$. — Projektion längs der c-Achse.

ziemlich genau oberhalb eines Ring-Kohlenstoffes liegt. Die Wasserstoffatome nähern sich intermolekular bis auf 2,0 — 2,2 Å.

Die Molekularfigur 74, die zugleich die Bezeichnungen in der Parametertabelle erkennen läßt, ist die Projektion auf eine Ebene senkrecht zur c-Achse. Die Orientierung des Moleküls wird exakt angegeben durch die Winkel, welche drei mit ihm fest verbundene Achsen L, M, N (die beiden ersten s. Fig. 74, N ist senkrecht auf L und M) mit drei Achsen des Kristallgebäudes bilden. Als solche werden gewählt: die c-Achse, die Projektion der a-Achse auf die zur c-Achse senkrechte Ebene ($a \sin \beta$) und eine auf diesen senkrecht stehende (b', s. Fig. 74). Diese Winkel sind (Reihenfolge $a \sin \beta$, b', c):

$$\begin{array}{lll} \chi_L = 28° 34' & \chi_M = 107° 58' & \chi_N = 68° 35' \\ \psi_L = 61° 31' & \psi_M = 51° 47' & \psi_N = 128° 38' \\ \omega_L = 91° 53' & \omega_M = 43° 44' & \omega_N = 46° 20'. \end{array}$$

$O\,5_{15}$-Typ, Stilben (trans-1, 2-Diphenyläthen), $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$[1]).

Nachtrag zur Substanztabelle:

trans-Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$[2]) hat: $a = 12{,}20 \pm 0{,}04$ Å; $b = 5{,}77 \pm 0{,}02$ Å; $c = 15{,}40 \pm 0{,}04$ Å; $\beta = 114\,4°$: $a : b : c = 2{,}114 : 1 : 2{,}669$.

[1]) SB V, 144.

[2]) Ref. s. S. 268.

Die Punktlagen — sämtliche Atome in allgemeiner Lage (*e*) — sind in folgender Tabelle wie bei Stilben und Tolan[1]) angegeben:

Atom	$2\pi x : a$	x	$2\pi y : b$	y	$2\pi z : c$	z
$A_1(N)$	5,7°	0,019	36,1°	0,103	4,8°	0,013
$B_1(C)$	50,0°	0,139	55,5°	0,154	24,0°	0,067
$C_1(CH)$	61,7°	0,171	129,2°	0,358	42,8°	0,119
$D_1(CH)$	105,3°	0,291	148,1°	0,411	61,6°	0,171
$E_1(CH)$	137,1°	0,381	93,3°	0,259	61,7°	0,171
$F_1(CH)$	125,3°	0,348	19,5°	0,054	42,9°	0,119
$G_1(CH)$	81,8°	0,227	0,6°	0,002	24,1°	0,067
$A_2(N)$	— 0,9°	— 0,003	— 28,7°	— 0,080	170,1°	0,472
$B_2(C)$	24,5°	0,068	— 31,6°	— 0,088	151,2°	0,420
$C_2(CH)$	20,0°	0,056	— 97,6°	— 0,271	128,9°	0,358
$D_2(CH)$	45,2°	0,126	— 100,6°	— 0,279	110,2°	0,306
$E_2(CH)$	75,0°	0,208	— 37,6°	— 0,104	113,9°	0,316
$F_2(CH)$	79,6°	0,221	28,3°	0,079	136,2°	0,378
$G_2(CH)$	54,3°	0,151	31,3°	0,087	154,9°	0,430

Die Molekülzentren liegen in $[\![000]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]\!]$ (Molekül I) und $[\![\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]\!]$ $[\![\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]\!]$ (Molekül II), die Koordinatenangaben beziehen sich auf das Molekül I. Eigenartigerweise sind nämlich die beiden zentrosymmetrischen Moleküle nicht ganz identisch in den Abmessungen und Winkeln. Bei beiden Molekeln ist die Verbindungslinie $N = N$ gegen die Verbindungen $N — C$ gewinkelt, wie bei Stilben, bei Molekül I beträgt der Winkel 120°, bei Molekül II 123°, im Mittel 121,5°. Ebenso ist der Abstand $N — C$ bei Molekül I 1,43 Å, bei Molekül II 1,40 Å im Mittel $1{,}41_5$ Å. Während Molekül II praktisch eben ist, liegen die beiden Benzolringebenen bei Molekel I in verschiedenen Ebenen, die einen Abstand von 0,32 Å haben. Die $N = N$-Bindungen bildet mit diesen Ebenen einen Winkel von 15°. Doch kann dieser Winkel nicht genau angegeben werden (± 4°). Das Benzol-Sechseck ist als regulär mit 1,39 Å Seitenlänge angenommen, der $N = N$-Abstand mit 1,23 Å.

Mit der Längsrichtung L der Moleküle, der in der Molekelebene liegenden senkrechten dazu M und der zu L und M senkrechten Richtung N bilden die Coordinatenachsen folgende Winkel:

Molekül I:

$$\alpha_L = 34{,}6° \quad \beta_L = 77{,}4° \quad \gamma_L = 58{,}4°$$
$$\alpha_M = 114{,}8° \quad \beta_M = 31{,}1° \quad \gamma_M = 72{,}4°$$
$$\alpha_N = 112{,}5° \quad \beta_N = 117{,}9° \quad \gamma_N = 37{,}2°.$$

Molekül II (nach Drehung um 180° um die a-Achse):

$$\alpha_L = 31{,}6° \quad \beta_L = 88{,}0° \quad \gamma_L = 58{,}5°$$
$$\alpha_M = 107{,}0° \quad \beta_M = 30{,}8° \quad \gamma_M = 65{,}1°$$
$$\alpha_N = 115{,}7° \quad \beta_N = 120{,}7° \quad \gamma_N = 42{,}1°.$$

Diese Winkel sind sehr ähnlich denen bei Stilben und Tolan[2]).

[1]) SB VI, 204.

[2]) In einer später erschienenen Arbeit (J. chem. Soc. Amer. **1939**, 232—236. s. Ref. S. 267) wird die Möglichkeit gestreift, daß die gefundenen Unterschiede beider Moleküle doch auf Irrtümer bei der Bestimmung zurückgeführt werden können.

Referate zum organischen Teil

Tetramethylammoniumdichlorjodid $N(CH_3)_4JCl_2$.

R. C. L. Mooney, *An X-ray determination of the structure of tetramethyl ammonium dichloriodide crystals* $N(CH_3)_4JCl_2$. Z. Kristallogr. [A] **100** (1939) 519—529.

Substanz: Gasförmiges Chlor wird durch eine wässerige Lösung von $N(CH_3)_4J$ geleitet, die Lösung dann über Schwefelsäure abgedampft. Nach einigen Tagen werden millimeterlange, gut ausgebildete, tetragonale Bipyramiden erhalten, mit {111} und gewöhnlich auch {001}. Klare, glänzende, in der Durchsicht gelbe Kristalle, werden durch die Atmosphäre nicht angegriffen.

Röntgenmethoden: Einkristall-Schwenkaufnahmen um 15°, wobei sich die Winkelgebiete überlappen, um die Hauptachsen, ferner zwei Laue-Aufnahmen. Verwendet wird MoK_α-Strahlung.

Zelle: Tetragonale Zelle mit: $a = 9{,}18$ Å; $c = 5{,}80$ Å; $c : a = 0{,}6318$. Genauigkeit 0,5%. — Die Dichte wird durch Schwebemethode zu $\sigma_{exp} = 1{,}74$ bestimmt, woraus $Z = 2$ folgt ($\sigma_x = 1{,}742$).

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind die ungeraden Ordnungen von (h 0 0). Daraus folgen die beiden Raumgruppen $D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$ und $D_4^2 - P4\,2_1$, aus denen aber nach Zähligkeits- und Symmetriebetrachtungen $D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$ als die richtige ausgewählt wird.

Punktlagen und Parameter sowie *Bauprinzipien* s. bei *OB* 11-Typ.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt durch Kurvenzeichnung für die Strukturamplituden der (h k 0)- und (0 0 l)-Reflexe und Auswahl der passenden Parameter. Die schließliche Wahl der Parameter wird durch einen gut stimmenden Vergleich der geschätzten Intensitäten und der berechneten F-Werte gerechtfertigt.

Tetramethylammoniumchlorocupriat, $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.

D. P. Mellor, *The unit cell and space group of* Cs_2CuCl_4. Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 160—161.

Im Anhang zur Untersuchung von Cs_2CuCl_4[1]) wird auch das Tetramethylammoniumsalz untersucht.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen und Laue-Aufnahmen. Strahlung nicht angegeben.

Ergebnisse: Rhombische Zelle, mit: $a = 12{,}11$ Å; $b = 15{,}5$ Å; $c = 9{,}05$; $a : b : c = 0{,}7813 : 1 : 0{,}5839$. — Die Auslöschungen sind die gleichen wie bei dem Cäsiumsalz und führen auf die Raumgruppe: $D_{2h}^{16} - Pnam$ — Die Dichte ist $\sigma_{exp} = 1{,}38$ und ergibt $Z = 4$.

Trotz der Ähnlichkeit der Achsenverhältnisse, der gleichen Raumgruppe und Molekelzahl können die beiden Salze nicht als isomorph betrachtet werden.

---

[1]) s. d. Referat, dieser SB, S. 152.

Dimethylsulfon, $(CH_3)_2SO_2$, (gasförmig).

M. W. Lister and L. E. Sutton, *Electron diffraction investigations of trimethylamine oxide and dimethyl sulphone and their bearing on the length of co-ordinate links.* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 495—505.

Substanz: Zu 5 g Dimethylsulfid in 5 g Eisessig wird langsam ein Überschuß von 30% Wasserstoffsuperoxyd gegeben, und das ganze kalt gehalten. Dann wird zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert, bis die Substanz auskristallisiert, die dann noch durch Kristallisation aus Wasser gereinigt wird. Schmp. 109,5°.

Die Durchstrahlung des Dampfes, der einem Ofen von 97° entströmt, mit Elektronenstrahlen zeitigt 5 Maxima und 4 Minima, aus denen die radiale Verteilungskurve errechnet wird. Sie zeigt Maxima bei 1,43 Å; 1,87 Å und 2,72 Å, die den Abständen $S - O$, $C - S$ und $C - O$ entsprechen. Offenbar stehen die Valenzrichtungen in denen des regulären Tetraeders. Auf Grund dieser Voraussetzung werden eine Reihe von Modellen mit verschiedenen Atomabständen durchgerechnet, wobei schließlich die beste Intensitätenübereinstimmung mit: $C - S = 1{,}90 \pm 0{,}03$ Å, $S - O = 1{,}44 \pm 0{,}03$ Å gefunden wird. Als $C - H$-Abstand wird 1,06 Å angenommen.

Der $C - S$-Abstand ist größer, als er sich für Einfachbindungen nach Pauling und Huggins[1]) ergeben sollte, der $S - O$-Abstand dagegen größer, als die Doppelbindungswerte erwarten lassen. Die Unterschiede sind erheblich (bei $C - S$: + 0,09 Å; bei $S - O$: + 0,26 Å bei einfacher, 0,08 Å bei Doppelbindung) und der Rest der Arbeit ist mit theoretischen Betrachtungen über die Erklärung dieser Diskrepanz angefüllt.

Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$.

R. F. Phillips and H. M. Powell, *The crystal structure of di-n-propylmonocyanogold.* Proc. Roy. Soc. London **(A) 173** (1939) 147—159.

Substanz: Längs der c-Achse nadelige Kristalle der rhombischen pyramidalen Klasse werden aus Ligroin gewonnen. Flächen {100} und {110}. Ziemlich gute Spaltbarkeit parallel (001). Deutliche Pyroelektrizität, die c-Achse ist polar.

Röntgenmethoden: Schwenk- und Äquator-Weißenberg-Aufnahmen um die drei Hauptachsen mit *Cu*-Strahlung.

Zelle: Rhombische Zelle mit: $a = 17{,}06$ Å; $b = 22{,}36$ Å; $c = 10{,}0$ Å; $a : b : c = 0{,}7630 : 1 : 0{,}4473$. Die Dichte wird durch Schwebemethode zu 2,14 gefunden, was $Z = 16$ ergibt.

Auslöschungen und Raumgruppe: Aus den Auslöschungen: $(h\,0\,l)$ für h = ungerade, $(0\,k\,l)$ für l = ungerade und dem polaren Charakter des Kristalls geht $C_{2v}^5 - P\,c\,a$ als Raumgruppe hervor.

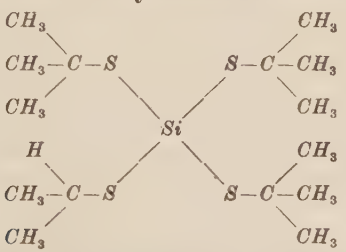
Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien siehe bei *OE* 1_1-Typ.

Herleitung: Die Intensitäten der Prismenreflexe werden durch Vergleich mit einer selbst hergestellten Schwärzungsskala visuell bestimmt. Mit ihrer Hilfe wird zunächst eine Patterson-Projektion auf (001) angefertigt, aus welcher

[1]) L. Pauling, M. L. Huggins, Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 205.

die angenäherten x- und y-Koordinaten der Gold-Atome festgestellt werden können. Sie gestattet die Vorzeichenbestimmung der F-Werte für die Reflexe der c-Zone. Eine Fourier-Projektion auf (001) erweist die quadratische Zusammengehörigkeit von je vier Goldatomen, zwischen denen die $C \equiv N$-Gruppen Brücken bilden. Mit der Annahme, daß ein reguläres Quadrat vorliegt, können auch die z-Koordinaten der Goldatome bestimmt werden. Fourier-Projektionen auf (010) und (100) vervollständigen die Bestimmung. Die drei Projektionen gestatten auch die Koordinaten der anderen Atome festzustellen. Die für das Gold-Quadrat gefundene Seitenlänge von 5,18 Å stimmt mit dem aus den Atomradien errechneten Abstand befriedigend überein. Es erweist sich, was von vornherein aus theoretischen Gründen vermutet wurde, daß die vier Valenzen des Goldes koplanar sind, und zwar mit der Quadratebene. Um die Orientierung der Ebenen der Propylgruppen zu bestimmen, wird ein Modell angefertigt, das gestattet, diese Gruppe, deren Konfiguration als bekannt vorausgesetzt werden darf, als Ganzes um die Richtung der zugehörigen Goldvalenz zu drehen. Gesichtspunkt bei dem Ausprobieren der richtigen Drehung ist, daß die Moleküle sich nicht unter 3,4 Å einander nähern, was durch Rechnung kontrolliert wird. Die so gefundenen Koordinatenwerte sind die in der Typenbeschreibung mitgeteilten.

Monoisopropyl-tritertiobutyl-tetrathioorthosilicat,



und Tetrabutylthioorthosilicat, $Si(SBt)_4$; Tetrabutylthioorthogermanat, $Ge(SBt)_4$; Tetrabutylthioorthostannat, $Sn(SBt)_4$[1].

H. A. Klasens et H. J. Backer, *Symétrie moléculaire du tétrathioorthosilicate monoisopropylique tritertiobutylique.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 941—947.

Wenn Atomgruppen im Kristallgitter eine Punktlage mit höherer Eigensymmetrie einnehmen, als ihnen ihrem Bau entsprechend eigentlich zukommt, so wird dies entweder nach Pauling[2]) durch Rotation dieser Gruppe, die ihr Cylinder- oder Kugelsymmetrie verleiht, oder aber durch statistische Verteilung dieser Gruppe im Gitter nach Hendricks[3]) erklärt. Die Verfasser untersuchen die erstgenannte Verbindung als ein Beispiel für die an zweiter Stelle aufgeführte Erklärungsart. Zu diesem Behuf sind aber vorweg die drei zweitgenannten Verbindungen in Hinsicht auf ihre Molekularsymmetrie zu erforschen.

[1]) *Bt* steht als Abkürzung für den Rest — $C(CH_3)_3$.
[2]) L. Pauling, Physic. Rev. **36** (1930) 430. SB II, 211.
[3]) St. B. Hendricks, Z. Kristallogr. **84** (1932) 85. SB II, 887.

a) Substanz: Zur Herstellung der Verbindungen $Si(SBt)_4$, $Ge(SBt)_4$ und $Sn(SBt)_4$ läßt man die entsprechenden Tetrachloride auf eine ätherische oder benzolische Suspension von Natriumtertiobutylmercaptid einwirken. Die entstandenen Produkte werden in einem Gemisch von Benzol und Alkohol gelöst, und die gut ausgebildeten Kristalle durch langsames Verdampfen dieser Lösung gewonnen. Das Stannat ist feuchtigkeitsempfindlich und muß mit Paraffinöl geschützt werden.

Die Kristallite sind tetragonal, einachsig positiv. $\varepsilon - \omega = 0{,}008$; 0,006; 0,003 (bzw.).

Röntgenmethoden: Drehaufnahmen nach Sauter, Pulveraufnahmen, Laue-Aufnahmen $\perp$ (110).

Zelle und Ergebnisse: Die Zelle ist tetragonal. In der Tabelle sind die Abmessungen, zusammen mit den spezifischen Gewichten angegeben, welch letztere in Messung und Errechnung übereinstimmen:

	a	c	$c:a$	σ
$Si(SBt)_4$	11,2	9,3	0,83	1,09
$Ge(SBt)_4$	11,2	9,3	0,83	1,21
$Sn(SBt)_4$	11,2	9,3	0,83	1,34

$Z = 2$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Drehaufnahmen ergeben die Auslöschungen: $(h\,0\,0)$ für h = ungerade, $(0\,0\,l)$ für l = ungerade; $(h\,h\,l)$ für l = ungerade. Die Laue-Aufnahme zeigt die Symmetrie $D_{4h} - 4/m\,m\,m$. Dadurch wird die Raumgruppe $D_{2h}^4 - P\,\bar{4}\,2_1\,c$ erwiesen.

Das Molekül, das sich in einer der zweizähligen Lagen (a) oder (b) befinden muß, besitzt also die Eigensymmetrie $S_4 - \bar{4}$, das heißt, die SBt-Gruppen ordnen sich tetraedrisch um das Zentralatom.

Der Kern der Untersuchung erstreckt sich aber auf die erstgenannte Substanz, die sich als mit den drei anderen isomorph erweist.

b) Substanz: Die Herstellung erfolgt nach der Formel:

$$(CH_3)CHSNa + ClSi(SBt)_3 \rightarrow (CH_3)_2CHS \cdot Si(SBt)_3.$$

Die Kristalle sind auch einachsig positiv, $\varepsilon - \omega = 0{,}011$.

Röntgenmethoden: Die Aufnahmemethoden sind die gleichen wie bei den vorgenannten Körpern.

Ergebnisse: Die tetragonale Zelle hat: $a = 11{,}1$ Å; $c = 9{,}3$ Å; $c:a = 0{,}836$; $\sigma_x = \sigma_{exp} = 1{,}07$. Die Auslöschungen sind die gleichen, die Isomorphie ist sichergestellt.

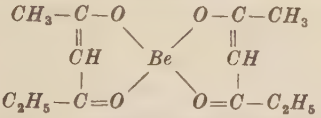
Daher folgt: Trotzdem einer der vier Zweige eine andere Zusammensetzung hat, als die anderen drei, nimmt auch bei dieser Verbindung das Molekül eine Lage mit der Eigensymmetrie $S_4 - \bar{4}$ ein. Eine Rotation des einen Zweiges kann den Gegensatz nicht beheben, das würde keine tetragonalen Röntgenogramme ergeben. Auch eine Rotation des ganzen Moleküls führt zu keiner Erklärung, es wäre eine kubische Struktur zu erwarten. Die einzige Lösung ist eine statistische Verteilung dieses einen Zweiges und der drei anderen durch das Gitter.

Noch andere Verbindungungen dieses Typs sind mit den aufgeführten isomorph, so z. B.:

$$(CH_3)(C_2H_5)CHS \cdot Si(SC(CH_3)_3)_3.$$

Dagegen ist die Verbindung $CH_3S \cdot Si(SC(CH_3)_3)_3$ triklin. Die Untersuchungen, wieweit sich die Isomorphie erstreckt, sollen fortgesetzt werden.

Beryllium-Äthylendiamin-di-acetylacetonat,



E. Sanero e G. Venturello, *Richerche sulla struttura cristallina del sale di berillio dell'etere acetacetico.* Period. Miner. **10** (1939) 233—251.

Die metallorganische Verbindung wird kristallographisch, optisch und röntgenographisch untersucht. Sie ist triklin, mit den Winkeln: $\alpha = 91° 28'$; $\beta = 125° 42'$; $\gamma = 108° 38'$, und dem Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}26379 : 1 : 1{,}63164$. Die Dichte wird mit der Schwebemethode zu $\sigma_{exp}^{(20°)} = 1{,}267$ bestimmt.

Röntgenmethoden: Drehkristall-, Schneiden- und Pulveraufnahmen mit *Cu*-Strahlung, die Drehaufnahmen um [100] [010], [001].

Zelle: Trikline Zelle mit: $a = 9{,}62$ Å; $b = 7{,}63$ Å; $c = 12{,}41$ Å; $a : b : c = 1{,}26081 : 1 : 1{,}62647$, in Übereinstimmung mit dem goniometrischen Achsenverhältnis.

Aus der Bestimmung des Abstandes der Pinakoidalflächen (100), (010) und (001) ergibt sich jedoch, daß die *ac*-Fläche zentriert ist. Deshalb ist die Wahl einer halb so großen primitiven Zelle möglich mit $[001]_{neu} = [101]_{alt}$. Diese hat die Ausmaße: $a = 9{,}62$ Å; $b = 7{,}63$ Å; $c = 5{,}19$ Å; $\alpha = 109° 6'$; $\beta = 76° 48'$; $\gamma = 108° 38'$; $a : b : c$ 1,26081 : 1 : 0,68019. In dieser Zelle ist $Z = 1$.

Optisch aktive Salze, $Me(H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3X_3$, $(Me = Co, Cr, Rh; X = Cl, Br, J, NO_3)$.

J. ter Berg, *The structure of some optically active salts and their racemates.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 93—98.

Um die optische Aktivität anorganischer Substanzen vom Typ $Me(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3X_3$ zu erklären, wird für gewöhnlich angenommen, daß das komplexe Kation in zwei spiegelbildlich gebauten Formen, einer *l*- und einer *d*-Form existiert. Da eine Röntgenuntersuchung solcher Kristalle aussteht, soll die vorliegende Arbeit diese Lücke ausfüllen.

a) Als Beispiel eines optisch aktiven Salzes dieser Art wird die Linksform des Triäthylendiamincobalt(III)-bromids, $l\text{-}Co(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Br_3 \cdot nH_2O$ untersucht. Nach makroskopischer Untersuchung soll dies Salz die Symmetrie $D_{4h} - 4/m\,m\,m$ besitzen. In der Tat können bei solcher Symmetrie keine Elemente zweiter Art vorkommen, wie dies auch bei dem komplexen Kation angenommen wird. Es müßten aber, wegen der notwendigen Geradzahligkeit der Molekeln im Elementarkörper ebenso viel *l*- wie *d*-Molekeln vorhanden sein, was optische Inaktivität zur Folge haben würde. In Frage kommt nur eine Untergruppe von $D_{4h} - 4/m\,m\,m$.

Bereits die Prüfung auf Pyroelektrizität nach der Methode von Giebe und Scheibe zeigt durch positiven Ausfall, daß kein Symmetriezentrum vorhanden ist, der Kristall also in Wirklichkeit nicht holoedrisch ist.

Der Kristall wird röntgenographisch mit Laue-Aufnahmen $\perp$ zu (001), mit Pulveraufnahmen und Drehkristallaufnahmen um [001], [100] und [110] untersucht.

Aus Laue-Aufnahmen wird die Symmetrie D_4 — 4 2 gefolgert.

Die Pulveraufnahmen ergeben die Zellenausmaße: $a = 9{,}92_7$ Å; $c = 16{,}69_7$ Å. Die Dichte wird zu $\sigma_{exp} = 1{,}980$ bestimmt. Aus der notwendig folgenden Zahl $Z = 4$ wird eine Hydratationszahl $n = 1$ erschlossen.

An Auslöschungen wird nur das Auftreten von (0 0 l) in den vierten Ordnungen beobachtet, alle anderen charakteristischen Ebenengruppen verhalten sich normal. Das führt auf die Raumgruppe D_4^3 — $P\,4_12$ oder die enantiomorphe D_4^7 — $P\,4_32$. Die somit vorhandene spiralige Anordnung der Ionen erklärt die optische Aktivität zur Genüge.

b) Racemische Körper.

Pulveraufnahmen ergeben folgende Zellausmaße der untersuchten Verbindungen, die hexagonale Struktur besitzen:

	a	c
rac. $Co(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Br_3 \cdot 3\,H_2O$	$11{,}61_0$ Å	$16{,}00_7$ Å
rac. $Cr(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Br_3 \cdot 3\,H_2O$	$11{,}86_1$ Å	$16{,}29_2$ Å
rac. $Co(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Cl_3 \cdot 3\,H_2O$	$11{,}46_2$ Å	$15{,}47_3$ Å
rac. $Cr(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Cl_3 \cdot 3\,H_2O$	$11{,}48_9$ Å	$15{,}52_1$ Å
rac. $Rh(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Cl_3 \cdot 3\,H_2O$	$11{,}50_1$ Å	$15{,}63_5$ Å

Sie sind zweifellos alle strukturidentisch.

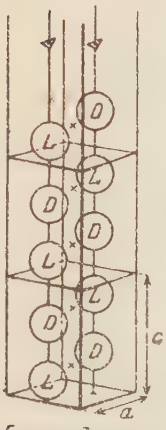


Fig. 75. Racemische Verbindung.

Aus Schwenk- und Drehkristallaufnahmen um verschiedene Achsen ergibt sich die Auslöschung ($h\,\bar{h}\,0\,l$) für l = ungerade. Es folgt D_{3d}^4 — $C\,\bar{3}\,c$ als Raumgruppe.

Aus Zellausmaßen und Dichte folgt $Z = 4$. Für die Lage der vier Metallionen kommt lediglich die Lage (d) in Frage: $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,z$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{z}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} + z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} - z$, da die anderen diskussionsfähigen Lagen (a) + (b) und (c) aus Raumbedarfsgründen ausgeschlossen werden können. Diese Lage wird auch durch ein Drehdiagramm von $Rh(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Cl_3 \cdot 3\,H_2O$ um die c-Achse gestützt, bei dem alle Reflexe ungerader Ordnung relativ schwach sind gegen die geraden Ordnungen.

Ein schematisches Bild der Molekelanordnung in den racemischen Körpern gibt die Fig. 75. Der grundsätzliche Unterschied im Bau der Kristalle der optisch aktiven und der racemischen Körper besteht also in dem Auftreten von solchen Symmetrieelementen im racemischen Fall, die das Übereinanderschichten von d- und l-Ionen gestatten. Derartige Symmetrieelemente sind im aktiven Fall nicht vorhanden.

Osmiumsäuredipinakonester, $OsO_5C_4(CH_3)_8$.

H. Nowotny, E. Henglein, *Über die Struktur von* $OsO_5C_4(CH_3)_8$. Naturwiss. **27** (1939) 167.

Substanz: Die Substanz, Osmium-di-ester aus Pinakon wurde von Criegee[1]) hergestellt. Tetragonale Nadeln, mit {110} als Prismenflächen.

Röntgenmethoden: Pulver-, Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen.

Zelle: Die tetragonale Zelle hat: $a = 10{,}1_5$ Å; $c = 7{,}28_5$ Å; $c : a = 0{,}717_5$. Mit $\sigma_{pyk} = 1{,}86_2$ folgt $Z = 2$. Der Elementarkörper ist pseudokubisch. Laue-Symmetrie ist D_{4h} — $4/m\ m\ m$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind (h 0 0) mit h, (0 0 l) mit l = ungerade. Daraus folgt D_4^6 — $P\,4_2\,2_1$ als Raumgruppe.

Chlor-Quecksilber-Alkyl-Merkaptide, $C_nH_{2n+1}SHgCl$.

A. Johansson, *X-Ray studies on chloro-mercury alkyl mercaptides*. Ark. Kem. Mineral. Geol. **13** A (1939) Nr. 14, 1—11.

Substanz: Die entsprechenden Alkyl-Thioglykolsäuren werden mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd zu den sulfoessigsauren Verbindungen oxydiert und dann mit $HgCl_2$ versetzt. Die ausfallenden Substanzen werden mit Alkohol und Wasser gewaschen. Durch geeignete Modifikation dieser Herstellung gelingt es, von der Methyl- und Äthyl-Verbindung genügend große Kristalle für Einkristallaufnahmen zu erhalten. Die anderen Alkyl-Verbindungen waren nur in Pulvern darstellbar. Beide erstgenannten Verbindungen zeigen dünne, weiche, leicht deformierbare Nadeln oder Plättchen, größte Ausdehnung längs der (001)-Ebene. Alle sind monoklin.

Röntgenmethoden: Weißenberg-Aufnahmen um [010] und [001], mit CrK-Strahlung.

a) Chlorquecksilber-Methyl-Merkaptid, CH_3SHgCl.

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 7{,}45$ Å; $b = 7{,}37$ Å; $c = 7{,}82$ Å; $\beta = 86{,}4°$; $a : b : c = 1{,}0109 : 1 : 1{,}0611$. Aus der Dichte $\sigma_{exp} = 4{,}38$ errechnet sich $Z = 4$.

Raumgruppe: C_{2h}^5 — $P\,2_1/c$, nachdem andere monokline, an sich nach den Auslöschungen mögliche Raumgruppen sich bei Überprüfung als nicht möglich erweisen. Die Auslöschungen sind: (0 k l) mit k, und (h 0 l) mit l = ungerade.

Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien siehe bei OHO_7-Typ.

Herleitung: Die Lagen der Hg-Atome können ohne Berücksichtigung der anderen weit weniger streuenden Atome aus den Intensitäten gefunden werden. Mit diesen ist Unterbringung in zwei zweizähligen Lagen nicht verträglich. Bleibt nur die allgemeine vierzählige Lage. Die gleichmäßige Abnahme der (h 0 0)-Interferenzen und die Zunahme der (h 1 0)-Interferenzen läßt den x-Wert nahe bei 0 oder $\frac{1}{2}$ vermuten. Aus den (0 k 0)-Intensitäten wird der y-Wert zu $\pm\frac{1}{8}$ und $\pm\frac{3}{8}$ gefolgert. Die z-Koordinaten werden nach der Probiermethode errechnet, indem die angenommenen x- und y-Koordinaten schrittweise (um 0,005) variiert werden. Die Parameterwerte für die x-Koordinaten der S- und Cl-Atome werden weiter aus den (h 1 0)-Intensitäten bestimmt, deren Reihe bei (3 1 0) ein Minimum aufweist. Analog werden die y-Parameter durch Probieren

[1]) R. Criegee, Ann. Chem. **522** (1936) 75; Angew. Chem. **51** (1938) 519.

gefunden. Für die CH_3-Gruppe wird der Abstand $S - C = 1{,}8$ Å postuliert und der Bindungswinkel 110°, wie in den Quecksilber-Alkyl-Mercaptiden[1]) vorausgesetzt. Die endgültigen Parameter werden durch einen Vergleich der beobachteten mit den errechneten Intensitäten bestätigt.

b) Chlorquecksilber-Äthyl-Mercaptid, C_2H_5SHgCl.

Zelle und Struktur: Die monokline Zelle hat: $a = 9{,}34$ Å; $b = 7{,}45$ Å; $c = 7{,}81$ Å; $\beta = 82{,}5°$; $a : b : c = 1{,}2537 : 1 : 1{,}0483$. Die Struktur entspricht der der Methylverbindung, s. Substanztabelle zum OHO_7-Typ.

c) Höhere Chlorquecksilber-Alkyl-Mercaptide, $C_nH_{2n+1}SHgCl$. Von diesen können auf Grund der Pulveraufnahmen die Zellkanten nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Es wird die gleiche b- und c-Länge, wie bei den ersten zwei Verbindungen, und ein monokliner Winkel von 90° angenommen. Dann finden sich folgende Längen der a-Achse:

sec. C_3H_7SHgCl:	10,68 Å,
sec. n-C_4H_9SHgCl:	11,71 Å,
pr. i-C_4H_9SHgCl:	12,28 Å.

Methan, CH_4.

A. Schallamach, *X-ray investigation of the structure transition of methane at the λ point*. Proc. Roy. Soc. London (A) **171** (1939) 569—578. [Abstract S. 44]. — A. Müller, A. Schallamach, *Crystal structure of methane at the transition point, 20,4° K*. Nature **143** (1939) 375—376.

Aus dem anomalen Verlauf der spezifischen Wärme in der Umgebung von 20,4° K wird auf eine Phasenänderung geschlossen.

Substanz: Methangas des Handels wird gereinigt und zunächst durch flüssigen Stickstoff verflüssigt, um alsdann in Gasform in den Kälteraum besonderer Konstruktion geleitet zu werden, wo es auf einem gekühlten Kupferdraht niedergeschlagen wird. Das röhrenförmige Kühlgefäß befindet sich mit dem Kupferdrahtträger in der Mitte der Cylinderkammer. Eine Kapsel mit Ein- und Austrittsöffnungen für die Röntgenstrahlen umschließt den eigentlichen Kühlraum. Zur Kühlung wird flüssiger Wasserstoff verwendet. — Drei Temperaturintervalle werden untersucht, 13,9—17° K; 17—22° K und Temperaturen über 22° K.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit *Cu*-Strahlung. Durch eine Verstärkerfolie wird die Expositionszeit auf 15 min herabgesetzt. — Auf den Filmen erscheinen auch Kupferlinien des Trägers, die zur Eichung verwendet werden.

Ergebnisse: Sowohl oberhalb wie unterhalb der Umwandlungspunkte lassen die auftretenden Linien eine Indizierung zu, die einem flächenzentrierten kubischen Gitter entsprechen, und zwar ohne bedeutende Änderung der Würfelkante. Dies stimmt mit den Beobachtungen früherer Forscher überein[2]). Darüber hinaus werden etwa 5 weitere, diesem Gitter nicht zugehörige Linien bemerkt,

[1]) A. F. Wells, Z. Kristallogr. **96** (1937) 435. s. $O\,2_8$-Typ, SB V, 142 u. 151.

[2]) J. C. Mc Lennan, W. G. Plummer, Philos. Mag. **7** (1929) 761. SB I, 640. SB II, 819. — H. H. Mooy, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden no 213 d. (1931). Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 550, 660. SB II, 820. — O 1-Typ. SB I, 613.

die bei der Temperatur 20,35° K auftreten und teilweise auch noch auf einem Film bei 50° K zu erkennen sind. Sie müssen als relativ stark bezeichnet werden. Allerdings liegen die Bedingungen ihres Auftretens nicht ganz in der Hand des Experimentators, so wird ein Film bei 20,35° K mitgeteilt, auf dem nichts davon zu erkennen ist. Folgende Tabelle gibt die Winkel, die Ebenenabstände und die Herkunft an (die Kupferlinien sind in der Tabelle fortgelassen):

Nr. der Linie	Reflexionswinkel in Grad	Ebenenabstand in Å	Herkunft
1	10,325	4,29	neu
2	11,03	4,02	neu
3	11,765	—	(111_β)
4	12,31	3,605	neu
5	13,11	3,390	(111)
6	13,99	3,184	neu
7	15,165	2,938	(200)
11	21,73	2,075	(220) (auch $(111)_{Cu}$)
13	23,855	1,900	neu
15	25,745	1,769	(311)
16	27,085	1,688	(222)
17	35,96	1,309	(420)

Mooy hatte diese Linien als akzidentell angesehen und sie mit „parasitisch" bezeichnet. Der Autor drückt im Gegensatz dazu die Ansicht aus, daß sie in irgendeinem Zusammenhang mit dem λ-Übergang stehen müssen.

Bemerkenswert ist ferner eine kleine, aber deutliche Änderung der Gitterkonstanten in der Nähe des λ-Punktes, den folgende Tabelle veranschaulicht:

Temperatur in ° K	Gitterkonstante in Å	
13,9	5,84	
14,25	5,82	
14,3	5,82	
15,0	5,76	
17,0	5,76	
18,5	5,845	beim Auftreten der neuen Linien
20,35	5,855	
20,35	5,78	
22,00	5,85	beim Auftreten d. neuen Linie
27,5	5,845	
35,0	5,89	

Ob das Wiederanwachsen der Gitterkonstanten bei sinkender Temperatur ein Maximum erreicht, kann bei der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht entschieden werden, mit der nur 13,9° K erreicht werden können.

Von der Unregelmäßigkeit im Auftreten der neuen Linien wird vermutet, daß sie vielleicht auf eine zeitliche Verzögerung beim Eintritt der neuen Phase zurückzuführen ist. Ferner sind sie manchmal recht schwach und können übersehen werden.

Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$, (gasförmig).

A. J. Stosick, *The determination of the molecular structure of tetranitromethane by the electron diffraction method.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1127—1130.

Käufliches Produkt von Kahlbaum und selbst hergestelltes nach der Methode von Chattaway[1]). Es ergeben sich bei Elektronenbestrahlung 7 meßbare Maxima und ebensoviel Minima. Der Vergleichsrechnung wird ein Tetraedermodell mit genauen Winkeln $N-C-N = 109°\,28'$ und den Abständen $C-N = 1{,}46$ Å; $N-O = 1{,}21$ Å; Winkel $O-N-O = 127°$ zugrunde gelegt. Variabel aber ist der Winkel, den die Ebene $O-N-O$ relativ zum Tetraedergerüst bilden kann. Wenn als Nullebene die (211)-Ebene (des dem Tetraeder umschriebenen Würfels), welche die symmetrische Lage der NO_2-Gruppe bedingt, genommen wird, so wird die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und errechneten Maxima gefunden bei einem Modell, bei welchem die NO_2-Ebene 30° mit der Nullebene bildet, und außerdem Drehungsschwingungen um die $N-C$-Richtung mit 20° Amplitude ausführt. Ein Temperatureinfluß muß berücksichtigt werden. Alsdann werden die Abstände auf: $C-N = 1{,}47 \pm 0{,}02$ Å; $N-O = 1{,}22 \pm 0{,}002$ Å korrigiert. Der $O-O$-Abstand in der gleichen Gruppe beträgt 2,18 Å, zwischen benachbarten Nitrogruppen liegt er zwischen 2,48 und 2,73 Å. — Der $C-N$-Abstand entspricht der Radiensumme, der $N-O$-Abstand ist beträchtlich kleiner, als nach der Radiensumme erwartet werden müßte. — Gegen das aus Kristalldaten hergeleitete Molekülmodell von Mark und Noethling wird polemisiert[2]).

Methylacetylen, $CH_3-C\equiv CH$;
Dimethylacetylen, $CH_3-C\equiv C-CH_3$;
Dimethyldiacetylen, $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$;
Diacetylen, $HC\equiv C-C\equiv CH$;
Dicyan, $N\equiv C-C\equiv N$;
Acetonitril (Methylcyanid), $CH_3-C\equiv N$.

(Gasförmig).

L. Pauling, H. D. Springall and K. J. Palmer, *The electron diffraction investigation of methylacetylene, dimethylacetylene, dimethyldiacetylene, methyl cyanide, diacetylene, and cyanogen.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 927—937.

Die z. T. selbst hergestellten Substanzen werden im gasförmigen Zustand mit Elektronen ($\lambda = 0{,}0613$ Å) durchstrahlt. Zweck der Untersuchung ist, Experimentaldaten über die Abstände von Einfachbindungen zu gewinnen, wenn diese einer Dreifachbindung benachbart sind oder sich zwischen zwei solchen befinden. Die Errechnung erfolgt in der üblichen Weise, wobei der $C-H$-Abstand in den Methylgruppen mit 1,09 Å, die Dreifachbindung $C\equiv C$ mit 1,20 Å und der Winkel für die Wasserstoffatome in den Methylgruppen mit $109°\,28'$ angenommen wird.

Das Ergebnis wird in folgender Tabelle zusammengefaßt. Hierin bedeutet: Spalte I: Anzahl der beobachteten Beugungsringe; II: Einfachbindung einer

[1]) F. D. Chattaway, J. chem. Soc. London **97** (1910) 2099.

[2]) H. Mark und W. Noethling, Z. Kristallogr. **65** (1927) 435. SB I, 642.

Dreifachbindung benachbart; III: Dreifachbindung; IV: Einfachbindung zwischen zwei Dreifachbindungen; V: dreifache Stickstoff-Kohlenstoffbindung (Abstände in Å).

	I	II	III	IV	V
$CH_3—C\equiv CH$	7	1,46 ± 0,02	1,20 ± 0,03		
$CH_3—C\equiv C—CH_3$	7	1,47 ± 0,02	1,20		
$CH_3—C\equiv C—C\equiv C—CH_3$	8—11	1,47 ± 0,02	1,20 ± 0,02	1,38 ± 0,03	
$HC\equiv C—C\equiv CH$	8		1,19 ± 0,03	1,36 ± 0,03	
$N\equiv C—C\equiv N$	8			1,37 ± 0,02	1,16 ± 0,02
$CH_3—C\equiv N$	7	1,49 ± 0,03			1,16 ± 0,03

Die so konjugierten Einfachbindungen sind also erheblich kürzer als der normale Wert (1,54 ± 0,02 Å). Für die mit einer Dreifachbindung konjugierte Einfachbindung wird zur Erklärung eine Resonanz zwischen einer solchen und einer Zweifachbindung angenommen; für eine zwischen zwei Dreifachbindungen liegende Einfachbindung wird die gleiche Annahme, und zwar mit einem Betrage von 40% gemacht.

Diphenyldiacetylen, $C_6H_5—C\equiv C—C\equiv C—C_6H_5$.

E. H. Wiebenga, *Crystal structure of diphenyldiacetylene.* Nature **143** (1939) 980, 981.

Substanz: Aus Essigsäure monokline Prismen.

Röntgenmethoden: Drehkristall-, Weißenberg- und Laue-Aufnahmen.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 6{,}61$ Å; $b = 6{,}04$ Å; $c = 14{,}92$ Å; $\beta = 105°$; $a : b : c = 1{,}094 : 1 : 2{,}470$. $Z = 2$, daraus $\sigma_x = 1{,}163$ gegen $\sigma_{exp} = 1{,}16_3$.

Raumgruppe: Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist $C_{2h}^5 — P\,2_1/c$.

Bau und Lage der Molekeln: Die Molekeln werden mit ihren Mittelpunkten auf die Symmetriezentren in $[0\,0\,0]$ und $[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$ verlegt. Die lange Achse der Moleküle bildet mit der a-, b- und c-Achse die Winkel: 42°, 38° bzw. 78°. Die Molekeln sind eben und die Kohlenstoffkette geradlinig. Die Phenol-Ringe der beiden Molekeln sind weder einander noch einer Koordinatenebene parallel. Die Atomabstände sind in Übereinstimmung mit den sonst auch gefundenen. Die kürzeste Entfernung zweier Moleküle ist 3,45—3,65 Å.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt nach der Probiermethode (trial and error).

Bemerkungen: Der Mittelabstand $C — C$ soll noch durch eine Fourier-Untersuchung besonders bestimmt werden.

1, 2-Dichloräthan, $C_2H_4Cl_2$; 1, 2-Dibromäthan, $C_2H_4Br_2$; 1, 2-Bromchloräthan, C_2H_4ClBr; (gasförmig).

1. J. Y. Beach and K. J. Palmer, *Internal rotation in ethylene chloride.* J. chem. Physics **6** (1938) 639—644.
2. J. Y. Beach and A. Turkevich, *Internal rotation in ethylene chlorobromide and ethylene bromide.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 303—308.

Das Problem ist in den beiden Arbeiten, die mit Elektronenstrahlung aus den Substanzdämpfen gewonnenen Beugungsbilder in Einklang zu bringen mit der durch Rotation bewirkten Abweichung von der trans-Lage der Halogenatome, wobei die Rotation nicht vollständig frei, sondern durch eine elektrische Potentialschwelle gehindert ist. Die Berechnung dieses dem Wesen nach elektrostatischen Potentials, erfolgt auf Grund vorangegangener Rechnungen anderer Forscher[1]).

Die Elektronenstrahlen haben die Wellenlänge 0,0590 Å bzw. 0,0611 Å. Bei Dichloräthan ergeben sich sieben Maxima, bei Bromchloräthan und bei Dibromäthan elf. Die aus den Beugungsbildern gewonnenen radialen Verteilungskurven zeigen Buckel an den zu erwartenden Stellen. Die Atomabstände sind:

1, 2-Dichloräthan $C - Cl = 1{,}76 \pm 0{,}02$ Å,
1, 2-Dibromäthan $C - Br = 1{,}91 \pm 0{,}02$ Å,
1, 2-Bromchloräthan $C - Cl = 1{,}75 \pm 0{,}02$ Å; $C - Br = 1{,}90 \pm 0{,}02$ Å.

Abstand $C - C$ wird überall mit 1,54 Å, Abstand $C - H$ mit 1,09 Å angenommen.

Die Intensitätskurven des Experimentes werden mit einer Anzahl berechneter verglichen, wobei für die Form des der freien Rotation entgegenstehenden Potentials die Form $V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(\cos\varphi + 1)$ gewählt wird (φ ist der Winkel, den die eine $C - C - Hal$-Ebene mit der anderen bildet; beim cis-Modell = 0, beim trans-Modell = 180°). Den größten Beitrag zur Abstoßung liefern die Austauschkräfte, die nach der Methode von Eyring berechnet werden. Mit V_0 zwischen 5 kcal/mol und ∞ kann die Rechnung sich dem Experimentalbefund anpassen.

Äthylchlorid, C_2H_5Cl;
Äthylbromid, C_2H_5Br;
Isopropylchlorid, $CH_3CHClCH_3$;
Isopropylbromid, $CH_3CHBrCH_3$; } **(gasförmig).**
1, 1, 1-Trichloräthan, CCH_3Cl_3;
1-Chlor-1-isobutylen, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ [2]),

J. Y. Beach and D. P. Stevenson, *The electron diffraction investigation of the molecular structures of ethyl chloride, ethyl bromide, isopropyl chloride, isopropyl bromide, methyl chloroform and isocrotyl chloride.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2643—2651.

Die Kohlenwasserstoffhalogenderivate werden vergast und mit Elektronenstrahlen der Wellenlänge 0,0590 Å durchleuchtet. Aus den Interferenzbildern wird auf die übliche Weise die radiale Verteilungskurve gewonnen, die der von den Verfassern stets angewandten Modifikation unterworfen wird. Theoretische

[1]) C. P. Smyth, R. W. Dornte, E. B. Wilson, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 4242. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3191.

[2]) Von den Autoren fälschlich mit „Isocrotylchlorid" bezeichnet.

Intensitätskurven werden für verschiedene Atomabstände und Winkel errechnet, wobei frühere Erfahrungen zugrunde gelegt werden. Die Abstände und Winkel, die am besten mit den Experimentalbefunden übereinstimmen, sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

	Abstand $C-Cl$ in Å	Winkel $C-C-Cl$
Äthylchlorid	1,76 ± 0,02	111° 30′ ± 2°
Isopropylchlorid	1,75 ± 0,03	109° ± 3°
	Abstand $C-Br$ in Å	Winkel $C-C-Br$
Äthylbromid	1,91 ± 0,02	109° ± 2°
Isopropylbromid	1,91 ± 0,03	109° 28′ ± 3°
	Abstand $C-Cl$ in Å	Winkel $C-C-Cl$
1, 1, 1-Trichloräthan	1,76 ± 0,02	109° ± 2°
Chlorisobutylen	1,72 ± 0,02	123° ± 2°

1, 1, 2-Trichloräthan, $CHCl_2 \cdot CH_2Cl$ (gasförmig).

A. Turkevich and J. Y. Beach, *Internal rotation in* 1, 1, 2-*Trichloroethane.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 3127—3130.

Käufliches Produkt wird gereinigt und bei 65° vergast, mit Elektronenstrahlen der Wellenlänge 0,0590 Å durchstrahlt. Das Interferenzbild zeigt sieben Ringe mit unregelmäßigen Abständen. Bereits die aus den Aufnahmen konstruierte radiale Atomverteilungskurve läßt erkennen, daß ein trans-Molekülmodell nicht das Richtige treffen kann, da ein zu erwartendes Abstandsmaximum bei 3,95 Å nicht angetroffen wird, vielmehr zwei Buckel bei 3,36 Å und 4,30 Å. Es kann schon hieraus auf eine Verdrehung der Symmetrieebene der einen Molekülhälfte gegen die der anderen um etwa 50° geschlossen werden. Dieser Schluß wird bekräftigt durch eine Intensitätsberechnung für eine Anzahl von Modellen mit verschiedener Potentialbarriere gegenüber der freien Drehbarkeit. Mit einigen für die Rechnung erforderlichen Annahmen wird auch auf diesem Wege die beste Übereinstimmung mit dem Experimentalbefunde bei einer Drehung von 60° erreicht. Die endgültigen Zahlen sind folgende: Abstand $C-Cl = 1{,}75 \pm 0{,}03$ Å; Winkel $Cl-C-Cl = 111°\ 30' \pm 2°$ Dabei ist der $C-C$-Abstand mit 1,54 Å und der $C-H$-Abstand mit 1,09 Å angenommen. Die stabilste Konfiguration ist die mit 50° Verdrehung der einen Molekelhälfte gegen die Symmetrieebene einer Trans-Anordnung.

2,3-Dibrombutan, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ (gasförmig).

D. P. Stevenson and V. Schomaker, *The electron diffraction investigation of the molecular structures of the meso and racemic* 2,3-*dibromobutanes.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 3173—3176.

Meso-2,3-Dibrombutan und *dl*-2,3-Dibrombutan, hergestellt von Winstein, Pressman und Young[1]), werden bei 100—130° verdampft und mit Elektronen der Wellenlänge 0,0611 Å durchstrahlt. Beide Substanzen ergeben

[1]) S. Winstein, D. Pressman, W. G. Young, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1645.

Beugungsbilder mit dreizehn Ringen, die praktisch identisch sind. Die radialen Atomverteilungskurven zeigen vor allem Maxima bei ~ 2,8 Å und 4,6 Å. Für ein Modell mit Tetraederwinkeln und der Annahme von 1,54 Å für die *C — C*-Bindung und 1,91 Å für die *C — Br*-Bindung ergibt sich, bei einer trans-Konfiguration der beiden Bromatome der Abstand *Br — Br* zu 4,57 Å und der Abstand *Br — C* (zu dem nächsten nicht unmittelbar gebundenen *C*-Atom) zu 2,82 Å, was den hervorgehobenen Maxima entspricht. Dies Modell wird zugrunde gelegt und weiter verfolgt. Bei der theoretischen Durchrechnung Anlehnung an das schon erforschte Isopropylbromid[1]) in bezug auf Winkel und Abstände. So wird Übereinstimmung mit den Experimentaldaten gefunden für die genaueren Werte: Abstand *Br — Br* = 4,60 ± 0,03 Å; Abstand *Br — C* = 2,83 ± 0,02 Å; Winkel *C — C — Br* = 109,5° ± 2°; Winkel *C — C — C* = 110,5° (Annahme).

Trimethylaminoxyd, $(CH_3)_3NO$ (gasförmig).

M. W. Lister and L. E. Sutton, *Electron diffraction investigations of trimethylamine oxide and dimethyl sulphone and their bearin gon the length of co-ordinate links.* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 495—505.

Bei Elektronendurchstrahlung des $(CH_3)_3NO$-Dampfes, der einem Ofen von 190° entströmt, werden fünf Ringe erhalten, aus denen die radiale Atomverteilungskurve errechnet wird. Der *C — N*- und *N — O*-Abstand einerseits und der *C — C*- und *C — O*-Abstand andererseits können nicht auseinandergehalten werden. Den durchgerechneten Modellen wird der Tetraederwinkel zugrunde gelegt und der *C — H*-Abstand mit 1,09 Å angenommen.

Die beste Übereinstimmung findet sich mit den Abständen *C — N* = 1,54 ± 0,02 Å und *N — O* = 1,36 ± 0,03 Å. Der letztere stimmt mit der kovalenten Radiensumme nach Pauling und Huggins[2]) überein, der erstere ist um 0,08 Å zu groß. Theoretische Betrachtungen über diesen Unterschied beschließen die Arbeit.

Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4$.

R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, *Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung.* Ann. Physik (5) **34** (1939) 393—445.

Zweck der Arbeit und experimentelle, sowie rechnerische Methoden sind kurz bei Diamant (s. d. Ref. S. 58) gestreift und müssen für Einzelheiten in der Originalarbeit eingesehen werden.

Als Projektionsrichtung wird eine Würfelkante gewählt. Da sich somit keine Verbindungsgerade *C — N* unverkürzt auf der Projektionsebene darbietet, kann man bei dieser Substanz über die Natur dieser Bindung keine Aufschlüsse erwarten. Wohl aber können Aussagen über die zwischenmolekularen, van der Waalsschen Kräfte gemacht werden. Die Reflexe werden bis zu (8 8 0) verfolgt.

---

[1]) J. Y. Beach, D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2643. s. d. Referat S. 242.

[2]) L. Pauling, M. L. Huggins, Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 205.

Die Ergebnisse sind bei dieser Substanz auch strukturell ergiebig. So können die Parameterwerte der N- und C-Atome genauer angegeben werden. Raumgruppe ist $T_d^3 - J\,\bar{4}\,3\,m$; in dieser hat das C-Atom die Lage (e), $\pm$ ($x\,0\,0$, ↻), mit $x_C = 0{,}235_3 \pm 0{,}0004$; das N-Atom die Lage (c), ($x\,x\,x$; $x\,\bar{x}\,\bar{x}$ usw.), mit $x_N = 0{,}120_4 \pm 0{,}0008$. Diese Werte stimmen vorzüglich mit denen von Wyckkoff und Corey[1]) überein ($x_C = 0{,}23$; $x_N = 0{,}12$).

Das Projektionsbild gestattet jedoch noch weitere strukturelle Aussagen. Es wird durchzogen von regelmäßigen, dem Wesen nach quadratischen Vierecken, die aus den neun, von den C- und N-Atomen herrührenden Dichtemaxima gebildet sind (zwei C-Atome fallen mit ihrer Projektion aufeinander).

An der Stelle, wo sich vier Spitzen solcher Quadrate begegnen, ist die Elektronendichte, von minimalen Schwankungen abgesehen, praktisch gleich Null. Anders da, wo zwei Seiten gegenüberliegen. Längs dieser Geraden zeigen sich symmetrische Dichteschwankungen. Mit der Annahme eines „Normalabfalles" der Elektronendichte für die C- und N-Atome und Bildung der Differenz zwischen diesem und den wirklich gefundenen Dichtewerten gelingt es, den Ort zweier H-Atome und den einer „Brücke" von Molekül zu Molekül zu ermitteln. Die Lage der H-Atome ist die der 24 Punkte (g): ($x\,x\,z$ usw.), mit $x_H = 0{,}095 \pm 0{,}01$ und $z_H = 0{,}335 \pm 0{,}01$. Der Abstand $C - H$ ergibt sich daraus zu 1,175 Å[2]). Die Elektronendichte ist an der Stelle eines H-Atoms 0,45, also etwa $\frac{1}{2}$ Elektron. Für die „Brücke" ist diese Zahl 0,38, also etwa $\frac{1}{3}$ Elektron. Weil sich aber zwei getrennte Ladungen an dieser Stelle überdecken, ist diese Zahl pro Bindung zu halbieren. Man kann nämlich als sehr plausibel annehmen, daß diese „Brücke" die Verbindung eines C- zu einem N-Atom eines anderen Moleküls darstellt. Ihre Lage (gleichfalls die Lage (g)) errechnet sich aus denen der Atome zu $x = 0{,}190$; $z = 0{,}307$, während sich aus dem experimentellen Maximum $x = 0{,}18$; $z = 0{,}32$ ergeben. Die hier nachgewiesene Elektronenverdichtung zwischen den Molekülen im Kristall steht im Einklang mit dem Chemismus der Verbindung, etwa gegenüber den Halogenen.

Acetaldehyd, CH_3CHO, (gasförmig).

D. P. Stevenson, H. D. Burnham and V. Schomaker, *The molecular structure of acetaldehyde*. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2922—2925.

Acetaldehyd wird mehrfach im Vakuum umdestilliert, der Dampf wird mit einer Atmosphäre Druck in das Durchstrahlungsgefäß eingelassen. Wellenlänge der Elektronenstrahlen etwa 0,06 Å. Aus dem, sechs Maxima ergebenden Beugungsbild wird die radiale Atomverteilungskurve gewonnen. Die Angleichung an das Experimentalergebnis wird rechnerisch erzielt mit einem Molekülmodell folgender Abmessungen: $C - C = 1{,}50 \pm 0{,}02$ Å; $C - O = 1{,}22 \pm 0{,}01$ Å; $C - O = 2{,}38 \pm 0{,}01$ Å; Winkel $C - C - O = 121° \pm 2°$. Dabei wird ein $C - H$-Abstand von 1,09 Å zugrunde gelegt.

[1]) R. W. G. Wyckoff, R. B. Corey, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 462. SB III, 715, 688.

[2]) Dieser Wert ist nicht unwesentlich größer, als die amerikanischen Autoren bei Elektronenstrahlmessungen im Gasraum annehmen, nämlich 1,09 Å. s. z. B. G. C. Hampson, A. J. Stosick, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 1814. SB VI, 232. (Hexamethylentetramin.)

Langkettige Paraffine, C_nH_{2n+2}.

C. W. Bunn, *The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The „Shape" of the $> CH_2$ group.* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 482—491.

Es werden Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen bis zu 1000 Gliedern untersucht. Pulveraufnahmen zeigen, daß sich die Aufnahmen von mehr als 130 Gliedern nicht mehr unterscheiden. Der Einfluß der Endglieder ist gegenüber der überwiegenden Anzahl der Kettenglieder verschwunden.

Substanz: Die Substanz, Paraffine mit mehr als 130 Kettengliedern, wird zu einem Film ausgerollt, wobei sich die Kristallite mit der c-Achse in der Roll-Richtung orientieren, und die (110)-Ebenen in die Filmebene zu liegen kommen.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit CuK_α- und CoK_α-Strahlung.

Zelle und Raumgruppe: Orthorhombische Zelle, mit: $a = 7{,}40$ Å; $b = 4{,}93$ Å; $c = 2{,}534$ Å. Die Auslöschungen — $(0\,k\,l)$ für $k + l =$ ungerade, $(h\,0\,l)$ für $h =$ ungerade — führen auf $D_{2h}^{16} - P\,n\,a\,m$. $Z = 4$[1]).

Punktlagen: Die C-Atome befinden sich in der Lage (b): $x\ \bar{y}\ \frac{1}{4}$; $\bar{x}\ y\ \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{4}$, und haben die Parameter: $x = 0{,}038$; $y = 0{,}065$.

Bauprinzipien: Der Bau der langkettigen Paraffine ist bekannt[2]). Doch können in dieser Arbeit, wie aus der Herleitung hervorgeht, Einzelheiten mit offenbar größerer Genauigkeit angegeben werden.

Abstand der beiden Geraden durch die C-Atome einer Kette: 0,85 Å.

Winkel zwischen der Ebene einer Zick-Zack-Kette und der b-Achse: 41,2°.

$C - C$-Abstand in einer Kette: 1,53 Å.

Zick-Zack-Winkel: 112°, Zick-Zack-Periode: 2,534 Å. Kürzester Abstand zweier C-Atome in verschiedenen Molekülen: 4,13 Å.

Letzterer Abstand ist größer, als er in aromatischen Verbindungen, etwa zwischen CH-, CH_2- oder CH_3-Gruppen, gefunden wird (3,6—4,0 Å).

Herleitung: Mit dem festen c-Wert der z-Koordinaten müßten sich die Intensitäten der $(0\,0\,l)$-, $(0\,k\,l)$-, $(h\,0\,l)$- und auch $(h\,k\,l)$-Interferenzen eigentlich gut errechnen lassen. Dies ist nicht der Fall, die berechneten Werte sind wesentlich zu klein. Die Ursache davon kann weder in der speziellen Lage in der Raumgruppe, noch in einer Intensitäts-beeinflussenden Orientierung gefunden werden. Es ist zu erkennen, daß die Abweichungen einen systematischen Charakter tragen und von der Neigung der reflektierenden Ebene zur C-Richtung abhängen. Es werden drei mögliche Ursachen diskutiert: Wärmebewegung senkrecht zur c-Richtung, Gitterverdrehung (Krümmung zur c-Richtung), und nichtkugelige Elektronenverteilung in der CH_3-Gruppe. Es wird berechnet, daß die erstgenannten Einflüsse höchstens die Hälfte der bemerkten Abweichungen hervorbringen können. Als Hauptursache wird die nicht-sphärische Elektronenverteilung angesprochen. Diese Ansicht wird gestützt durch eine dreidimensionale Fourier-Synthese, die nach Beevers und Lipson[3]) ausgeführt wird.

---

[1]) Diese Angaben stimmen überein mit denen von J. Hengstenberg, Z. Kristallogr. **67** (1928) 583. SB I, 690.

[2]) s. SB I, 683ff. SB II, 821ff.

[3]) C. Beevers, H. Lipson, Proc. physic. Soc. **48** (1936) 772.

Von dieser werden zwei Schnitte mitgeteilt, einer senkrecht zur c-Achse in $^3/_{12}$ c und einer durch die Zick-Zack-Ebene des Moleküls. Beide lassen die Verlagerung der streuenden Materie deutlich erkennen. Sie gestatten überdies die genaue Festlegung der Koordinaten und damit die Gewinnung der oben mitgeteilten Baudaten.

Paraffin $C_{30}H_{62}$ und Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.

Th. Schoon, *Zur Stabilität polymorpher Formen normaler langkettiger Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.* Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1821—1827.

Der Verfasser hatte vor einiger Zeit eine auf Gleitung der Ketten längs ihrer Richtung beruhende Erklärung für die Polymorphie langkettiger Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate gegeben[1]). Diese Erklärung stand aber in einem gewissen Gegensatz zu den Vorstellungen Müllers[2]) über die Struktur der Paraffine nahe dem Schmelzpunkt und weiter zu der Forderung, einer monoklinen Struktur der Paraffine mit gerader Anzahl C-Atome.

Untersucht werden die rhombische α-Form des Paraffins $C_{30}H_{62}$ und die monokline γ_1-Form, bei der also die Kohlenstoffketten in Ebenen senkrecht zur α-Achse um zwei Kettenglieder verschoben sind. Als Umwandlungstemperatur wird 60°, als Schmelzpunkt 67° bzw. 66° (mikroskopisch) festgestellt.

Die Röntgenuntersuchung erfolgt an auf Steinsalzplättchen mit Wasserglas aufgeklebten Einkristallen in einem Seemannschen Bragg-Spektrographen mit Cu-Strahlung. Es ergibt sich folgendes für die langen Netzebenenabstände:

	$T = 20°$	$T = 64°$	$T = 20°$ (nach Abkühlung von 64°)
α-Form	39,94 Å	39,99 Å	39,95 Å
γ_1-Form	35,20 Å	40,01 Å	39,94 Å

Während sich also die α-Form aus der α'-Form wieder in die ursprüngliche Form zurückverwandelt, tut dies die γ_1-Form nicht, sie geht bei Abkühlung in die rhombische α-Form über, und diese ist, entgegen der Müllerschen Regel, die stabilere.

Andererseits wird Müllers Befund, daß die α'-Form hexagonale Kettenanordnung aufweist, bestätigt, und diese hatte im Schema des Verfassers keinen Raum.

Für die Stearinsäure wird nun gezeigt, daß bei ihrer ε_2-Form (Verschiebung um 4 Gliedeinheiten in Ebenen senkrecht zur b-Achse der rhombischen Form) die *COOH*-Gruppen eine annähernd hexagonale Flächengitteranordnung einnehmen, was einem Maximum der Ordnung und damit einem Minimum der freien Energie entspricht. Die absolute Stabilität der ε_2-Form ist damit zumindest sehr wahrscheinlich gemacht.

[1]) Th. Schoon, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 385. SB VI, 238.

[2]) A. Müller, Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 437. SB I, 688. — Ebenda **138** (1932) 514. SB II, 824.

n-Trikosansäure, $C_{23}H_{46}O_2$.

R. Kohlhaas und C. Stüber, *Umwandlungen organischer Verbindungen im festen Zustand (am Beispiel langkettiger Körper). II. n-Trikosansäure.* Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1962—1969.

Substanz: Aus Aceton kristallisieren zwei Modifikationen, α- und β-Form, der *n*-Trikosansäure[1]). Sie lassen sich unter dem Mikroskop unterscheiden, vor allem durch den Trachtwinkel der rautenförmigen Blättchen, der bei der α-Form 69° 9′ (110° 56′) und bei der β-Form 74° 10′ (105° 50′) beträgt. Auch kann der Übergang der β-Form in die α-Form bei 59,3° beobachtet werden. Diese Umwandlung ist monotrop, wie die Röntgenuntersuchung beweist.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen, sowie eine Drehkristallaufnahme der α-Modifikation um [010], die halbierende des spitzen Rhombuswinkels. Andere Drehkristallaufnahmen glücken nicht, wegen der Kleinheit der Kristalle, Ausdehnung etwa 0,1 mm, Dicke 0,01 mm.

Ergebnisse: Für die monoklinen Zellen beider Formen werden gefunden:

	a	*b*	*c*	*β*
α-Form	5,13 Å	7,43 Å	59,60 Å	73,95°
β-Form	5,64 Å	7,49 Å	60,53 Å	61,57°

Die Dimensionen der langen Achsen fügen sich gut in die Gerade ein, die Francis, Piper und Malkin für diese Größe in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl dieser Säuren gefunden hatten[2]).

Glykokoll, Glycin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$[3]).

G. Albrecht and R. B. Corey, *The structure of glycine.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1087—1103.

Substanz: Die Herstellung erfolgt durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Chloressigsäure. Die Kristalle werden durch langsame Abkühlung und Verdampfung aus gesättigten wässerigen Lösungen gewonnen, und zwar bis zu 10 mm Ausdehnung. Sie sind längs der *a*-Achse ausgedehnt.

Röntgenmethoden: Dreh-, Schwenk- und Laue-Aufnahmen mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 5{,}10$ Å; $b = 11{,}96$ Å; $c = 5{,}45$ Å; $\beta = 111° 38'$; $a : b : c = 0{,}426 : 1 : 0{,}456$. Aus der Dichte $\sigma_{lftt} = 1{,}607$ folgt $Z = 4$.

[1]) Über die Herstellung der Säure s. E. Klenk, L. Clarenz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257** (1939) 268.

[2]) F. Francis, St. H. Piper, Th. Malkin, Proc. Roy. Soc. London (A) **128** (1930) 214. SB II, 829.

[3]) Glycin ist bereits mehrfach untersucht. S. hierzu: SB II, 877, sowie den darauf gegründeten $O\ 4_9$-Typ SB II, 805. Ferner: SB IV, 287 und $O\ 4_{10}$-Typ, S. 264. Beide Strukturen müssen durch die vorliegende Bestimmung als überholt angesehen werden.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind ($h\,0\,l$) für $h + l =$ ungerade, ($0\,k\,0$) für $k =$ ungerade, so daß als Raumgruppe C_{2h}^5 -- $P\,2_1/n$ folgt.

Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien siehe bei $O\,4_{10}$-Typ, S. 221.

Herleitung: Die Gewinnung der angenäherten Koordinaten erfolgt mit Hilfe von Patterson-Harker-Projektionen auf die Geraden $\frac{1}{2}\ y\ \frac{1}{2}$ und $0\ y\ 0$, sowie auf die Ebenen $x\ \frac{1}{2}\ z$ und $x\ 0\ z$. Diese werden an der Hand von Intensitäts- und F-Wert-Vergleichen zu den endgültigen Werten genauer berechnet. Der Vergleich der F-Werte für die Pinakoidalflächen sowohl wie für die allgemeinen Ebenen fällt befriedigend aus.

Äthylalkohol, C_2H_5OH (flüssig).

G. G. Harvey, *X-ray diffraction in liquid ethyl alcohol.* J. chem. Physics **7** (1939) 878—880.

In derselben Weise, wie vorangehend Methylalkohol[1]), wird jetzt Äthylalkohol bei den Temperaturen 25° und — 75° untersucht: Frei fließender Strahl von etwa 2 mm Durchmesser, durchstrahlt von MoK_α-Strahlung, die mittels Steinsalz-Reflexion monochromatisiert ist. Expositionsdauer fünfzehn Stunden. Die Filme werden mikrophotometrisch ausgemessen, die Intensitäten bezüglich der Polarisation korrigiert. Absorptionskorrektion kann vernachlässigt werden.

Die Aufnahmen bei 25° und — 75° unterscheiden sich nicht sehr (anders als Methylalkohol). Es wird nur die — 75°-Aufnahme ausgewertet. Der weitaus stärkste Buckel liegt bei $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0{,}8$.

Aus der Intensitätskurve wird die radiale Verteilungskurve errechnet. Es stechen drei Maxima hervor. Das bei 1,5 Å entspricht den innermolekularen Atomabständen $C - C$ (1,54 Å) und $C - O$ (1,43 Å). Das nächste Maximum bei 2,4 Å rührt von dem zweiten $C - O$-Abstand her, der sich theoretisch mit Annahme des Tetraederwinkels zu 2,42 Å errechnet. Auch die bedeckten Flächen entsprechen ungefähr der Elektronenanzahl. Am interessantesten ist der Buckel bei 2,9 Å. Es läßt sich zeigen, daß er intermolekularen Ursprungs ist, und von den Hydroxylbindungen zwischen den Molekeln herrührt. Aus der Größe der bedeckten Fläche kann geschlossen werden, daß jede Hydroxylgruppe im zeitlichen Mittel an zwei andere gebunden ist. — Über diesen Buckel hinaus schmiegt sich die Kurve an die der homogenen Verteilung an, aus den nur flachen Erhebungen können keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

Formaldehyd, *HCHO* (gasförmig).

D. P. Stevenson, J. E. Lu Valle and V. Schomaker, *The structure of formaldehyde from electron diffraction.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1993) 2508—2510.

Um die Polymerisation des Formaldehyd zu vermeiden, werden 10 ccm der monomeren Flüssigkeit nach der Methode von Spence und Wild[2]) hergestellt, die bei — 25° annähernd eine Atmosphäre Dampfdruck besitzt. Der Dampf wird

[1]) G. G. Harvey, J. chem. Physics **6** (1938) 111. SB VI, 234.

[2]) R. Spence, W. Wild, J. chem. Soc. London **1935**, 338.

mit Elektronen der Wellenlänge 0,0611 Å durchstrahlt. Es ergibt sich ein Beugungsbild, aus fünf Maxima bestehend, dem ein rechnerisches Intensitätsbild entspricht, welches für den Abstand $C = O$ 1,21 ± 0,01 Å und für den $C — H$-Abstand 1,09 ± 0,01 Å benutzt. Dabei findet sich für den Winkel $H — C — H$ die Größe 120° ± 1°.

Glyoxal, $OHC \cdot CHO$; Dimethylglyoxal, $CH_3OC \cdot COCH_3$ (gasförmig).

J. E. Lu Valle and V. Schomaker, *The molecular structures of glyoxal and dimethylglyoxal by the electron diffraction method.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3520 bis 3525.

Glyoxal wird durch Oxydation von Äthylen mit Selendioxyd nach der Methode von Riley und Friend[1]) selbst hergestellt und bei — 60° gesammelt. Dimethylglyoxal wird als käufliches Produkt verwendet. Bei Durchstrahlung mit Elektronenstrahlen der Wellenlänge 0,0611 Å werden von Glyoxal dreizehn Maxima, bei Dimethylglyoxal elf Maxima erhalten, aus denen sich die radialen Atomverteilungskurven errechnen lassen. Übereinstimmung der errechneten Intensitätskurven mit den experimentellen wird erzielt mit folgenden Molekülmodellen, wobei der $C — H$-Abstand von vornherein mit 1,09 Å angenommen wird.

Glyoxal: Abstände: $C = O = 1{,}20 \pm 0{,}01$ Å; $C — C = 1{,}47 \pm 0{,}02$ Å; Winkel $C — C — O = 123° \pm 2°$. Wahrscheinlich ist das Molekül eben und hat Trans-Konfiguration.

Dimethylglyoxal: Abstände: $C_1 — C_2 = 1{,}54 \pm 0{,}02$ Å; $C_2 — C_3 = 1{,}47 \pm 0{,}02$ Å; $C = O = 1{,}20 \pm 0{,}02$ Å; Winkel: $CO — C = O = 128° \pm 2°$; $CH_3 — C = O = 122{,}5° \pm 1°$. Auch dies Molekül ist wesentlich eben und besitzt Trans-Konfiguration.

Oxalsäuredihydrat, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ und $(COOD)_2 \cdot 2D_2O$.

1. J. M. Robertson and A. R. Ubbelohde, *Structure and thermal properties associated with some hydrogen bonds in crystals. I. The isotope effect.* Proc. Roy. Soc. London (A) **170** (1939) 222—240. — *II Thermal expansion.* Ebenda, 241—251.

Zu dem Zweck, über die Wasserstoff- und Hydroxyl-Bindungen bzw. Brücken Beobachtungsmaterial zu gewinnen, werden in einer Reihe von Substanzen, vorwiegend organischen, die Wasserstoffatome, bzw. einige davon, durch Deuterium ersetzt und die Gitterveränderungen des Kristalls gemessen. Da diese nur minimal sind, ist das ein besonderes Problem der Messung.

Röntgenmethoden: Auf demselben Film oder Platte werden die beiden zu vergleichenden Körper nacheinander aufgenommen. Dies wird, z. B. in einer Weißenberg-Kammer so gemacht, daß nach der einen Aufnahme der Schlitten gegenüber der Drehachse um einen kleinen Betrag verschoben wird. Die Reflexe der zweiten Aufnahme erscheinen dann neben den ersteren, und ihre Verschiebung gegen diese wird gemessen. Diese ist für die Reflexe verschieden groß, und

[1]) H. L. Riley, N. A. C. Friend, J. chem. Soc. London **1932**, 2342.

so kann die Vergrößerung des Kristalls durch den Einbau des D-Atoms vektoriell bestimmt werden. So wird ein „Vergrößerungsellipsoid" gewonnen. Analog in Teil II, bei der thermischen Ausdehnung. — Bei Anwendung des Zwei-Kristall-Spektrometers mit beweglichem Film wird ähnlich verfahren. Geometrische kleine Fehler lassen sich durch Beobachtungshäufung beseitigen. — Nickelgefilterte *Cu*-Strahlung. Teilweise auch Pulveraufnahmen.

Substanz: Es werden mehrere organische Substanzen untersucht, auch eine anorganische (s. w. u.), die nach dem Gesichtspunkt ausgesucht werden, daß die Richtung der Bindungen, insbesondere der Wasserstoff- und Hydroxyl-Bindungen relativ zu den Kristallachsen genau bekannt ist. Eine solche Substanz ist Oxalsäuredihydrat, $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$[1]). Bei ihr ist der gesuchte Isotopeneffekt am größten.

Ergebnisse: Für die monokline Basis wird gefunden:

	a	c	β
$(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$	6,120 ± 0,020 Å	12,030 ± 0,030 Å	106° 12′
$(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$	6,149 Å	12,071 Å	106° 33′.

Das „Ausdehnungsellipsoid" liegt mit seinen Achsen den Kristallachsen nicht parallel, die Richtung maximaler Längenzunahme bildet mit der c-Achse

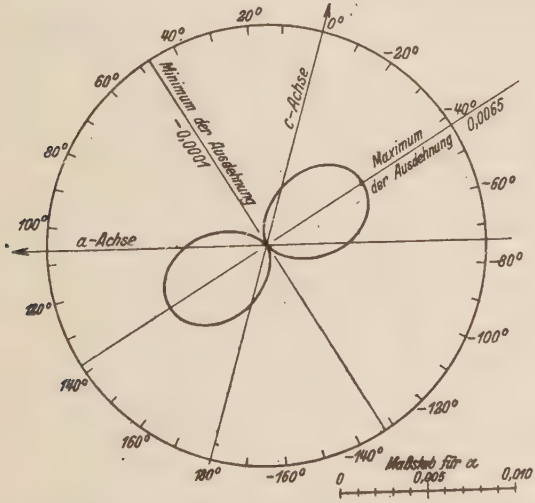


Fig. 76. Ausdehnung bei $(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$ relativ zu $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$.

einen Winkel von — 42° 32′ (in dem Gebiet des spitzen Winkels zwischen a und c gelegen), die Richtung kleinster Zunahme (negativ) hat den Winkel + 47° 28′. Die Größen selber sind: $\alpha_{max} = + 0{,}00647$; $\alpha_{min} = - 0{,}00015$. Die Fig. 76, die der zweiten Arbeit entstammt, zeigt dies graphisch. Die Verteilung auf die

[1]) J. M. Robertson, J. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817. SB IV, 290 und $O\,4_a$-Typ, S. 260.

Atombindungen selbst ist schwierig angebbar. Man kann aber das Ergebnis erklären durch eine Ausdehnung der kurzen Wasserstoffbindung (von 2,52 Å) und eine kleine Verkürzung der langen Hydroxylbindungen (von 2,87 Å und 2,84 Å), die durch den Einbau des *D*-Atoms bewirkt werden. Den Beschluß des I. Teils bilden theoretische Überlegungen über das Zustandekommen des Effekts, wobei van der Waalssche und Coulombsche Kräfte in Betracht gezogen werden, sowie Resonanz zwischen den Energieniveaus verschiedener Molekülmodelle der Verbindung.

Außer Oxalsäure werden in gleicher Weise untersucht:

Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$ und $C_6H_4(COOD)_2$, kein Isotopeneffekt nachweisbar.

Benzoesäure, C_6H_5COOH und C_6H_5COOD, geringer Isotopeneffekt.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$ und $C_2H_4(COOD)_2$, mit kleinem Isotopeneffekt.

α- und β-Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ und $C_6H_4(OD)_2$, von dem β-Resorcin praktisch keinen, α-Resorcin einen geringen Isotopeneffekt zeigt.

Das anorganische Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$ und $NaDCO_3$ zeigt gleichfalls eine kleine Größenzunahme.

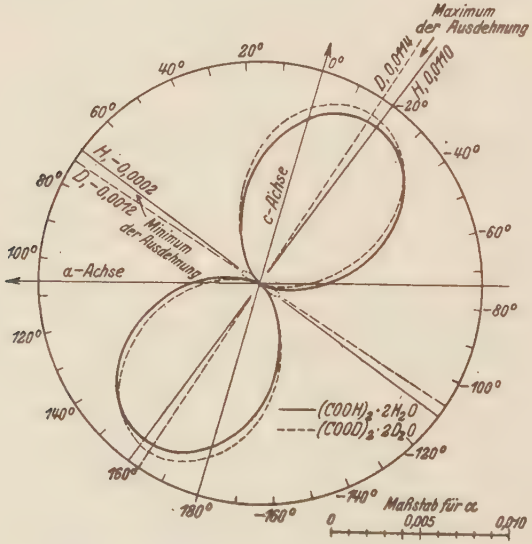


Fig. 77. Thermische Ausdehnung von $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ und $(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$.

Im Teil II wird die gleiche Röntgenmethode zur Feststellung der vektoriellen thermischen Ausdehnung zwischen 90° abs. und 290° abs. verwendet und ein entsprechender Ausdehnungskörper konstruiert. Bei der Tieftemperaturuntersuchung tropft die flüssige Luft direkt auf den Kristall.

Zur Untersuchung kommen mehrere Substanzen.

Oxalsäuredihydrat, $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ und $(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$. Das Polardiagramm der Originalarbeit ist hier wiedergegeben. Die Richtung der maximalen Ausdehnung bildet einen Winkel von — 20° mit der c-Achse. Das Ausdehnungsellipsoid liegt auch bei der Deuteriumverbindung etwas anders als bei der Wasserstoffverbindung, die absoluten Größen sind aus der Figur zu entnehmen, kleine Kontraktion senkrecht zur Maximalausdehnung.

α-Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ und $C_6H_4(OD)_2$. Das Ausdehnungsellipsoid liegt natürlich symmetrisch zu den Kristallachsen, maximale Ausdehnung von 0,0182 Å in Richtung der b-Achse, minimale, aber positive, in Richtung der a-Achse, 0,0094 Å. Bei der Deuteriumverbindung sind die entsprechenden Zahlen 0,0178 bzw. 0,0082 Å.

Für das mituntersuchte Steinsalz ergibt sich isotrope Ausdehnung mit 0,0077 Å zwischen 90° und 290° abs. Benutzt wird ein Zwei-Kristall-Spektrometer mit bewegtem Film[1]) und FeK_α- und K_β-Strahlung.

2. R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, *Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse. IV. Die Sauerstoffbindung im Oxalsäuredihydrat.* Naturwiss. **27** (1939) 677—678.

Aus Lösungen abgeschiedene und säulenförmig nach der b-Achse gewachsene Kristalle werden zwecks bequemer Berücksichtigung von Absorption und Extinktion zylindrisch geformt. Zur Ausführung einer verfeinerten Fourier-Analyse werden etwa 220 Reflexe der Zone $[h\,0\,l]$ verwendet und damit eine Projektion in Richtung der zweizähligen Achse hergestellt. Sie wird zur Überprüfung der Angaben von Zachariasen[2]) und Robertson und Woodward[3]) benützt. Da die Molekelebenen aber der gewählten Projektionsebene nicht parallel liegen, ist eine zweite Fourierprojektion nach einer anderen Richtung notwendig, als welche die Verfasser bis zur Berechnung einer eigenen die von Robertson und Woodward der Zone $[0\,k\,l]$ nehmen und mit der eigenen kombinieren. Daraus erhalten sie folgende Atomabstände, neben welche die von Robertson und Woodward gesetzt sind:

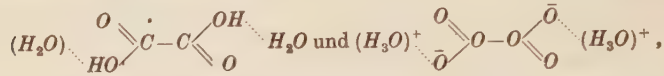
	Br. H. P.	R. u. W.
$C-C$	1,53	1,43
$C-O$ I	1,28	1,24
$C-O$ II	1,17	1,30
O I $-H_2O$	2,51	2,52
	2,96	2,96
O II $-H_2O$	2,90	2,84
	2,90	2,87

[1]) J. M. Robertson, Philos. Mag. (7) **18** (1934) 729.

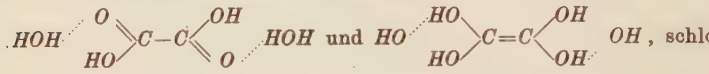
[2]) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 424. SB III, 724 und $O\,4_6$-Typ, S. 673.

[3]) J. M. Robertson, J. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817. SB IV, 290 und $O\,4_6$-Typ, S. 260. Die letztgenannte Typenbeschreibung verändert die erste in bezug auf die Parameter und Atomabstände.

Abweichend von Robertson und Woodward wird also der $C - C$-Abstand und auch die Sauerstoffabstände von den Kohlenstoffatomen ganz normal gefunden. Die Verfasser schließen auf eine Resonanz zwischen den Strukturen:



während Robertson und Woodward auf:



wozu vor allem der anscheinend anomale $C - C$-Abstand Veranlassung gegeben hatte.

Folgende Tabelle gibt die Gegenüberstellung der beiderseitigen Parameter:

	Br. H. P.		R. u. W.		
	x	z	x	y	z
C	— 0,0014	0,1014	+ 0,0070	— 0,0333	0,0946
O I	0,1153	0,1803	0,1168	— 0,0569	0,1788
O II	— 0,0903	0,1634	— 0,0965	0,2139	0,1665
H_2O	— 0,1384	0,4945	— 0,1365	— 0,3916	0,4943

Die Abweichungen werden einem zu zeitigen Abbrechen der Fourier-Reihe durch Robertson und Woodward zur Last gelegt.

Bernsteinsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$[1]).

H. J. Verweel and C. H. MacGillavry, *The crystal structure of succinic acid* $COOH - CH_2 - CH_2 - COOH$. Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 60—70. Nature **142** (1938) 161[2]).

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkaufnahmen mit *CrK*- und *CuK*-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 5{,}10$ Å; $b = 8{,}88$ Å; $c = 7{,}61$ Å; $\beta = 133°\ 37'$; $a : b : c = 0{,}5743 : 1 : 0{,}8570$[3]). $Z = 2$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Folgende Auslöschungen werden gefunden. $(0\ k\ 0)$ für k = ungerade, $(h\ 0\ l)$ für h = ungerade. Es folgt $C_{2h}^5 - P2_1/a$

Punktlagen, Parameter, Bauprinzipien und Molekelform s. bei O 4_{13}-Typ.

Herleitung: Aus den Zelldimensionen wird die Lage der Molekeln längs der c-Achse vermutet. Eine Patterson-Projektion auf diese Achse bestätigt das und zeigt gleichzeitig, daß die Molekelebene mit der (100)-Ebene einen Winkel

[1]) Über α- und β-Form der Bernsteinsäure s. SB II, 855 und 859. Die vorliegende ist die in SB II, 855 mit β bezeichnete Form.

[2]) s. SB VI, 236.

[3]) Mit einer anderen Achsenwahl, wie sie bei K. Yardley, Proc. Roy. Soc. London (A) **105** (1924) 451 gewählt ist (s. SB I, 667) ergibt sich: $a : b : c = 0{,}5688 : 1 : 0{,}6195$, mit $\beta = 91°\ 20'$. Die neue c-Achse ist dann die $[\bar{1}01]$-Richtung jenes Systems.

von 30° einschließt. Weiter werden Molekülmodelle konstruiert und probeweise in die Zelle eingelagert, wobei der Molekelmittelpunkt auf ein Symmetriezentrum zu liegen kommt, da das Molekül notwendig ein Symmetriezentrum haben muß. Grobe Intensitätskriterien entscheiden für eine dieser Lagen. Die genauere Bestimmung der Parameter erfolgt durch eine Fourier-Projektion auf die Ebene senkrecht zur a-Achse und weiter eine solche auf die $a\,b$-Ebene. Ein schließlicher Vergleich der gefundenen und errechneten Strukturfaktoren rechtfertigt die Wahl der endgültigen Parameter.

Polyester.

1. C. S. Fuller and C. J. Frosch, *Further investigations of the chain structure of linear polyesters.* J. physic. Chem. **43** (1939) 323—334.

Die Veröffentlichung stellt eine Fortführung der Arbeit von Fuller und Ericson[1]) dar. Außer einigen bereits dort untersuchten Polyestern — dem Polyäthylensebacat, -succinat, -adipat und -azelat — werden hier hinzugenommen das Polyäthylensuberat (— $O(CH_2)OCO(CH_2)_6CO$ —) und das Poly-ω-hydroxydekanoat (— $O(CH_2)_9CO$ —). Bezüglich der Fertigstellung der Substanzen für die Faseraufnahmen und der Röntgenmethode wird auf die frühere Arbeit verwiesen; die Aufnahmen sind in vorzüglichen Abbildungen wiedergegeben. — Die Beobachtungsdaten der neu aufgenommenen Substanzen sind tabellarisch mitgeteilt, aus ihnen folgt eine Kettengliedlänge von 14,0 $\pm$ 0,05 Å für das Polyäthylensuberat und von 27,1 $\pm$ 0,1 Å für das Poly-ω-hydroxydekanoat.

Eine graphische Darstellung der Kettengliedlänge als Funktion der Anzahl der Kettenatome zeigt, daß jene auf einer geraden Linie liegen[2]). Jedoch liegt diese Gerade etwas unterhalb der aus Berechnung folgenden Geraden, wobei dieser Berechnung eine ebene zickzackförmige Anordnung, wie in der vorangegangenen Arbeit, zugrunde gelegt wird. Diese Anordnung wird auch gestützt durch die konstante gemessene Zunahme von 1,27 Å pro CH_2-Gruppe. Die Abweichung von der Berechnung muß entweder durch geringe Abweichung von der Ebenheit oder durch Verkleinerung des Zickzackwinkels an den Sauerstoffstellen erklärt werden. Die Ketten liegen parallel der Faserachse.

Es zeigt sich ferner, daß — mit Ausnahme des Succinates, des niedersten Reihengliedes — für alle Substanzen die Äquatorialreflexe an den gleichen Stellen liegen, und zwar ergeben sich die gleichen Ebenenabstände, die Müller beim Paraffin $C_{29}H_{60}$ gefunden hatte[3]). Die beiden ersten stimmen auch mit den von Kohlhaas beim Cetylpalmitat gefundenen überein[4]). Wenn die von Müller vorgeschlagene orthorhombische Zelle angenommen wird, so können für das Polyäthylenacetat und das Poly-ω-hydroxydekanoat die a- und b-Dimensionen mit: $a = 7{,}45$ Å und $b = 7{,}97$ Å angegeben werden. Die c-Achsen folgen mit:

[1]) C. S. Fuller, C. L. Ericson, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 344. SB V, 162.

[2]) Die Kettengliedlänge des Polyäthylensebacates wird mit 16,83 $\pm$ 0,05 Å etwas größer angegeben als vorher.

[3]) A. Müller, Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 437. s. SB I, 688.

[4]) R. Kohlhaas, Z. Kristallogr. (A) **98** (1938) 419. s. SB VI, 240.

$c = 31{,}2$ Å bzw. $c = 27{,}1$ Å. Aus den gemessenen Dichten $\sigma_{exp} = 1{,}172$ bzw. $\sigma_{exp} = 1{,}064$ folgt $Z = 4$. Diese beiden Ester sind die einzigen, die eine ungerade Anzahl Gliedatome haben, für die anderen ist diese Zahl gerade.

Die Polyester mit geraden Anzahlen für die Gliedatome und die mit ungeraden zeigen in ihren Röntgenbildern charakteristische Unterschiede, insbesondere, was die meridianen Reflexe anbelangt. Die Diskussion dieser Besonderheiten führt auf einen kristallinen Aufbau, der sich am besten an Hand der Fig. 78 der Originalarbeit verstehen läßt, wobei das Suberat als Vertreter der geradzahligen, das Azelat als das der ungeradzahligen gewählt ist. Während bei den letzteren die seitenständigen Sauerstoffatome benachbarter Kettenglieder so liegen, daß durch sie eine Ebene senkrecht zur Ketten- (und damit Faser-)

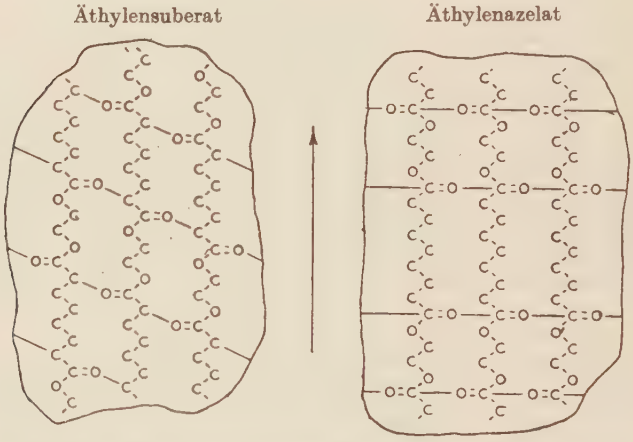


Fig. 78. Lage geradzahliger und ungeradzahliger Polyesterketten.

Achse gelegt werden kann, erleiden die geradzahligen im Kristallgebäude eine seitliche Verschiebung derart, daß durch entsprechende Stellen benachbarter Ketten gelegte Ebenen einen schiefen Winkel mit der Kettenachsenrichtung bilden. So erklären sich die pyramidalen Reflexe großer Ebenenabstände, die mit großen Intensitäten auftreten. Es ist nicht möglich, diese Reflexe mit dem Müllerschen Elementarkörper zu erklären, wie dies für die ungeradzahligen Ester geschehen konnte. Es wird geschlossen, daß die geradzahligen Ester monokline Struktur haben und daß die Molekülketten parallel der orthogonalen Achse liegen. Die in der vorangegangenen Arbeit von Fuller und Ericson angegebenen Zelldimensionen können nicht aufrechterhalten werden, da sich diese Dimensionen mit fortschreitender Gliedatomzahl in zwei Richtungen ändern. Ein Versuch, die Atome genauer zu lokalisieren, wird nicht unternommen, es wird auf zukünftige Arbeiten mit vermehrtem Beobachtungsmaterial verwiesen.

Bemerkt sei noch, daß bei dem Polyäthylensuccinat zwei polymorphe Formen aufgefunden werden.

2. C. S. Fuller und C. J. Frosch, *X-ray investigation of the dekamethylene series of polyesters.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2575—2580.

In derselben Weise wie in vorangegangenen Arbeiten[1])[2]) werden hier diejenigen Polyester untersucht, die durch Reaktion des Dekamethylenglykols mit den Dicarbonsäuren gewonnen werden: Dekamethylen-oxalat, -succinat, -glutarat, -adipat, -suberat[3]), -azelat und -sebacat. (Es fehlen der malonsaure und pimelinsaure Ester.) Das mittlere Molekulargewicht der Substanzen betrug in keinem Fall weniger als 10000 (Viskositätsmessungen). Die sehr guten Röntgenbilder, die von orientierten Proben gewonnen sind, werden mitgeteilt, und es kann aus ihnen der gleiche Schluß bezüglich der Zick-Zack-Form der Kette, sowie der Lagerung der seitlichen Sauerstoffatome gezogen werden wie bei den Polyäthylenestern. Die Tabelle gibt die gefundenen und berechneten Faserperioden in Å wieder.

		beobachtet	berechnet
Oxalat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	17,0	17,24
Succinat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	19,6	19,76
Glutarat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	41,6	42,04
Adipat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	22,1	22,27
Suberat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	24,6	24,79
Azelat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	51,7	52,10
Sebacat	$-O-(CH_2)_{10}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	27,1	27,30

Der Glutarat- und Azelat-Ester sind ungeradzahlige, die anderen geradzahlig (in Bezug auf Anzahl der *C*-Atome.) — Bezüglich der anderen Achsen kann gesagt werden, daß der Querschnitt des Bündels ($a \cdot b \cdot \sin \beta$) praktisch der gleiche ist, wie es für die aliphatischen Kohlenwasserstoffketten von anderen Forschern gefunden wurde (37,0 Å)[4]). Das Oxalat macht gewisse Ausnahmen.

Das in der vorstehend referierten Arbeit entworfene Bild (s. d. Fig. 78) wird an der Hand der von Schoon[4]) für die langkettigen Kohlenwasserstoffe gegebenen Theorie erweitert und auf die Polyester ausgedehnt.

[1]) s. das vorstehende Referat.

[2]) C. S. Fuller, C. L. Ericson, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 344. SB V, 162.

[3]) = Ester der Korksäure $HOOC-(CH_2)_6-COOH$.

[4]) Th. Schoon, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 385. SB VI, 238.

Unter der Annahme von Gleitungen der einzelnen Ketten parallel der $a\,c$- oder $b\,c$-Ebene um eine ganze, aber verschieden große Anzahl von Kettengliedern kann der schiefe Winkel, den einige reflektierende Ebenen mit der Faserachse bilden, gut und mit dem Befund übereinstimmend berechnet werden. So lassen sich auch die verschiedenen Kristallformen verstehen.

Seifenmizellen.

1. K. Heß, W. Philippoff und H. Kiessig, *Viskositätsbestimmungen, Dichtemessungen und Röntgenuntersuchungen an Seifenlösungen.* Kolloid-Z. **88** (1939) 40—51.

Als „Röntgenographische Mizellbildungskonzentration" wird diejenige Konzentration bezeichnet, bei der eben noch gerade Mizellinterferenzen nachweisbar sind[1]). Dies sind zwei charakteristische Ringe, der eine von dem Abstand 4,4 Å herrührend (seitlicher Abstand der Fettsäuremolekeln) und bei allen untersuchten Seifen (ziemlich) gleich bleibend, der andere, mit kleinem, veränderlichem Durchmesser, von der Länge der Molekeln herrührend und eine Periode von ~ 17 bis 50 Å und mehr anzeigend. Während der letztere im allgemeinen bei sinkender Konzentration diffus wird, bleibt der andere weit länger erkennbar. (*Na*-Valeriat macht beispielsweise eine Ausnahme, die kurze Periode erscheint gar nicht und die lange muß zur Feststellung der kritischen Konzentration benutzt werden.) Es sind vier Fälle für das Verschwinden der Interferenzen denkbar:

1. Die Substanz ist molekulardispers gelöst, es gibt also keine Mizellen mehr;
2. Die Ausmaße der Mizellen sind zu klein;
3. Verschwinden der gittermäßigen Ordnung;
4. Zu geringe Konzentration an kristallinen Bereichen.

Im besonderen werden folgende Substanzen untersucht (Lösungen im abgeschmolzenen Keesom-Röhrchen, 0,5—1 mm Durchmesser, CuK_α-Strahlung): Natriumoleat, käufliches „Oleinsaures Natrium rein" von Schering ergibt eine röntgenographische Mizellbildungskonzentration von 6%, eine selbsthergestelltes Präparat aus reinster Ölsäure zeigt noch bis 4—5% herab die 4,4 Å-Interferenz ($= 0{,}13\ n$ bis $0{,}16\ n$). Fall 4 ist als Ursache nicht ganz ausgeschlossen.

Natriumlaurat (C_{12}) bis Natriumvalerat (C_5) zeigen röntgenographisch Mizellbildung an. Beim Natriumcapronat (C_6) eignet sich die 4,4 Å-Interferenz nicht zum Nachweis, sondern die der langen Periode, $d = 22{,}4$ Å, und die kritische Konzentration wird zu 20—22 Gew.-% ($1{,}5\ n$ bis $1{,}67\ n$) bestimmt. Bei *Na*-Valeriat (C_5) liegt die kritische Konzentration bei 26—27% ($2{,}24\ n$—$2{,}35\ n$), gleichfalls durch die Interferenz der langen Periode ($d = 17{,}6$ Å) nachgewiesen.

Bei duodecylschwefelsaurem Natrium liegt die röntgenographische Mizellbildungskonzentration bei 4—5% ($0{,}14\ n$ bis $0{,}18\ n$).

Von Interesse ist ferner die Feststellung, daß die mit der C-Zahl wachsenden langen Perioden der Mizellen stets größer sind als die langen Perioden der festen Seifen. Der Bau der Mizellen stimmt also nicht mit dem der festen Seifen überein. Zudem fällt die lange Periode der letzteren mit der theoretisch errechneten

[1]) K. Heß, J. Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1800.

Länge zusammen, jene Verlängerung also auf etwa vorhandene Schräglage im festen Körper zu schieben, geht nicht an. Man muß wohl an eine Verlängerung der Periode durch den Einbau von Wassermolekeln denken.

Weiter wird nach der Mizellbildungskonzentration noch durch Messungen der Viskosität, Dichte und anderer Eigenschaften geforscht. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß bei Seifen und seifenähnlichen Stoffen drei Lösungszustände vorhanden sind: 1. Gebiet molekularer Lösung; 2. Gebiet sehr kleiner bzw. gitterungeordneter Mizellen und 3. Gebiet kristalliner Mizellen.

2. H. Kiessig, W. Philippoff, *Röntgenographische und viskosimetrische Untersuchungen über die Wirkung von Zusätzen auf den Aufbau von Natriumoleatlösungen.* Naturwiss. **27** (1939) 593—595.

Die Röntgeninterferenzen, welche mizellare Seifenlösungen ergeben[1]), werden durch Zusätze verändert.

a) Einwirkung von Benzol. Während eine 15-prozentige *Na*-Oleatlösung einen, von der Kettenlänge herrührenden engen, inneren Ring mit dem zugehörigen Interferenzabstand von 84 Å ergibt, verursacht bei einer fast gleich konzentrierten Lösung (14,7 Gew.%) der Zusatz von 0,39 g Benzol/1 g Oleat eine Zusammenziehung des Ringes, die einer Abstandsvergrößerung auf 100 Å entspricht. (Aufnahmen mit CuK_α-Strahlung). Dadurch wird bewiesen, daß das Benzol in die kristallin geordnete Mizelle eingelagert wird. Aus den vorhandenen Daten läßt sich ein Bild von der Lagerung der *Na*-Oleatmolekeln, sowie dem dazwischen geschobenen Wasser und Benzol errechnen, wie es in beistehender Figur mit den Abmessungen wiedergegeben ist (Fig. 79). Viskositätsmessungen gehen parallel.

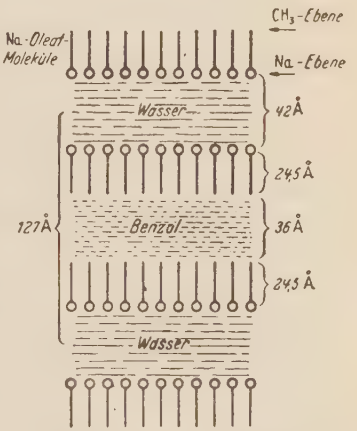


Fig. 79. Natriumoleatmizelle bei Zusatz von Benzol.

b) Einwirkung von Natronlauge. Durch Zusatz von Natronlauge wird die Viskosität von *Na*-Oleatlösungen stark beeinflußt, 1% Zusatz steigert die Viskosität auf das Tausendfache. Eine Einwirkung auf das Röntgenbild ist aber nicht nachzuweisen. Die Erklärung der Viskositätserhöhung muß so gegeben werden, daß sich durch Aggregation der sonst unveränderten Mizellen größere, ungeordnete Aggregate (Sekundärmizellen) bilden.

3. J. Stauff, *Über das Vorhandensein zweier Mizellarten in wäßrigen Seifenlösungen.* Naturwiss. **27** (1939) 213—214.

Von einer 0,25 *n* *Na*-Palmitatlösung werden bei 70° Röntgeninterferenzen erhalten, unterhalb dieser Konzentration nicht mehr. Bei 20° werden von der

[1]) K. Heß, J. Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1800.

auskristallisierten Seife-Wasser-Mischung noch Interferenzen beobachtet, wenn die Konzentration nur noch 0,025 Mol *Na*-Palmitat im Liter beträgt. Zusammen mit der anderweitig bekannten molekularen Löslichkeit des *Na*-Palmitats wird aus dieser Verschiedenheit geschlossen, daß zwei Arten von Teilchen vorhanden sind. Von diesen liefert die eine unterhalb 0,25 *n* keine Reflexe mehr, die andere, für die Reflexe verantwortliche Art ist oberhalb dieser Konzentration in bedeutender Menge vorhanden. Weiterhin wird die Zeit bestimmt, die zur Bildung der ersten sichtbaren Kriställchen notwendig ist. Die beiden, bei 3° und 6° Unterkühlung gewonnenen Kurven zeigen in der Gegend zwischen 0,1 *n* und 0,25 *n* eine deutliche Richtungsänderung. Es wird der Schluß gezogen, daß zwei Arten von Mizellen vorhanden sind, „Großmizellen" und „Kleinmizellen", wobei dem Anschein nach die ersteren sich durch Aggregation der letzteren bilden.

4. J. Stauff, *Die Mizellenarten wäßriger Seifenlösungen.* Kolloid-Z. **89** (1939) 224—233.

Röntgenmethoden: Die Seifenlösungen befinden sich in einem Markröhrchen, welches durch einen heizbaren Kupferblock gehalten wird. Der Primärstrahl durchtritt dann weiter einen *NaCl*-Einkristall, der mit einer (100)-Ebene senkrecht durchstrahlt wird, und dessen Laue-Interferenzen als Normalien für die Photometrierung verwendet werden.

Substanz: Untersucht werden die Lösungen von *Na*-Tetradecylsulfat und *Na*-Laurat, bei Zimmertemperatur und bei 75°, und zwar bei verschiedenen Konzentrationen.

Die Photometerkurven werden mit der flüssigen Palmitinsäure bei 75° verglichen, die ein fast gleiches Beugungsbild ergibt.

Ergebnisse: Auch hier wird (s. d. vorstehende Referat), aus dem Auftreten von Interferenzen von 0,1 *n* bei *Na*-Tetradecylsulfat und 0,2 *n* bis 0,25 *n* bei *Na*-Laurat geschlossen, daß sich von diesen Konzentrationen ab aus den schon vorhandenen Kleinmizellen Großmizellen bilden, und zwar durch Aggregation. Die Struktur dieser Mizellen wird, im Gegensatz zu Kiessig und Philippoff[1]), nicht als kristallin angesehen, sondern als dem smektischen Zustand der kristallin-flüssigen Gruppen der Seifenmoleküle entsprechend. Es wird ein Bild gegeben, das im Ganzen dem Bild von Kiessig und Philippoff[2]) (bis auf das hier nicht vorhandene Benzol) entspricht, nur ist die Lagerung der langen Molekeln nicht exakt parallel, sondern verwackelt. — Weiter ist bemerkenswert, daß bei beiden Seifen bei 75° mit abnehmender Konzentration die großen Interferenzabstände zunehmen, offenbar steigt die Hydration. Aus den Halbwertsbreiten geht hervor, daß die Mizellen anisodimensional sind, und zwar sind sie in der Molekelrichtung mehr ausgedehnt.

Cyclohexan, C_6H_{12}.

K. Lonsdale and H. Smith, *Crystal structure of cyclohexane at — 180° C.* Philos. Mag. **28** (1939) 614—616.

[1]) H. Kiessig, W. Philippoff, Naturwiss. **27** (1939) 593, s. Ref. 2.
[2]) s. Fig. 79.

Cyclohexan wird in dünnwandigen Röhrchen aus Cellophan, deren Herstellungsmethode beschrieben wird, unter einem Strahl von flüssigem Sauerstoff zum Gefrieren gebracht und mit gefilterter CuK_α-Strahlung der 5 kW-Röhre des Davy-Faraday-Laboratoriums durchstrahlt. In nur 20 Minuten wird eine gute Debye-Aufnahme erhalten. Es können 38 Linien vermessen werden, von denen 13 mit entsprechenden von den 22 Linien leidlich gut übereinstimmen, die Hassel und Kringstad[1]) bei der höheren Temperatur eines Kohlensäure-Acetongemisches (— 80°) erhalten hatten. Indessen sind unter den hier gefundenen besonders starke Linien vorhanden, die sich nicht den Hassel-Kringstadschen anpassen lassen. Sie sind weder kubisch, noch hexagonal, noch tetragonal einzuordnen. Anscheinend liegt, wie öfter bei einfachen chemischen Verbindungen, der Fall einer Polymorphie vor, mit niedrigerer Symmetrie bei der tieferen Temperatur. Es wird die Möglichkeit offen gelassen, daß bei der Untersuchungstemperatur zwei Modifikationen koexistent sind.

Dem von Katzoff[2]) bei flüssigem Cyclohexan gefundenen Halo vom $d_{Bragg} = 5{,}1$ Å mögen vielleicht die hier im Festkörper festgestellten Ebenenabstände 5,31 Å und 4,77 Å entsprechen, die beide mit starker Intensität auftreten.

1, 2, 4, 5-Tetrabromcyclohexan, $C_6H_8Br_4$.

E. Halmöy and O. Hassel, *Note on the molecular structure of 1, 2, 4, 5-tetrabromocyclohexane (m. p. 185°)*. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1601—1602.

Die Mitteilung über eine röntgenographische und Elektronenstrahluntersuchung wird von den Verfassern als eine vorläufige bezeichnet, den schon früher mitgeteilten Forschungsergebnissen bei Cyclohexan und dessen Derivaten wird hier eine ziemlich ausgebaute Strukturangabe des 1, 3, 4, 5-Tetrabromcyclohexans angefügt[3].)

Substanz: Der Körper wird selbst aus der 1,4-Dibromverbindung hergestellt. Gut entwickelte Kristalle mit {110}, {101}, {011} und gelegentlich auch {001}. Optische Achsen nahezu senkrecht zu (110) und (1$\bar{1}$0). Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}011_3 : 1{,}0 : 997_7$. Schmelzpunkt 185°.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Bragg-Aufnahmen von (001), (110) und (011). Weißenberg-Aufnahmen.

Zelle: Aus den Bragg-Aufnahmen in Verbindung mit dem goniometrischen Achsenverhältnis wird für die rhombische Zelle gefunden: $a = 7{,}98$ Å; $b = 7{,}90$ Å; $c = 7{,}89$ Å. $\sigma = 2{,}66$ ergibt $Z = 2$.

Auslöschungen und Raumgruppe: An Auslöschungen werden nur (h 0 0) für ungerades h, und (0 k 0) für ungerades k festgestellt, woraus eindeutig die Raumgruppe $D_2^3 - P\,2_1\,2_1\,2$ folgt.

---

[1]) O. Hassel, H. Kringstad, Tidskr. Kemi Bergvaes. **10** (1930) 128. SB II, 901.

[2]) S. Katzoff, J. chem. Physics **2** (1934) 841. SB III, 707 (s. den Schlußabsatz des Referates).

[3]) Zusammenstellung der früheren Arbeiten s. J. G. Gudmundsen, O. Hassel, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 326. O. Hassel, A. M. Sommerfeldt, ebenda **40** (1938) 391. SB II, 901—903; SB VI, 242—243.

Punktlagen: Für die Lagen der Bromatome, die sich in der allgemeinen Lage 4 (*c*) befinden, werden folgende Parameter angegeben:

$x_{Br\,I} = -0{,}018$; $y_{Br\,I} = 0{,}282$; $z_{Br\,I} = -0{,}106$;
$x_{Br\,II} = 0{,}218$; $y_{Br\,II} = 0{,}018$; $z_{Br\,II} = 0{,}442$.

Herleitung: Diesen Parametern liegt folgendes Molekülmodell zugrunde. Zunächst wird die Treppenform des als hochsymmetrisch und starr angenommenen Cyclohexanringes vorausgesetzt. Da dieses Molekül bislang nicht in den Strukturberichten beschrieben ist, werde dies hier nachgeholt. In der Fig. 80 ist das Gerüst der sechs Kohlenstoffatome wiedergegeben. Die geometrische Struktur ergibt sich zwangsläufig daraus, daß alle $C - C$-Abstände gleich ($= 1{,}54$ Å) sind und die Valenzwinkel sämtlich dem Tetraederwinkel gleich sind. Alsdann bilden die Atome 1, 3, 5 einerseits, und die Atome 2, 4, 6 andererseits gleichseitige Dreiecke. Diese Dreiecke liegen in parallelen Ebenen im Abstande $0{,}51_4$ Å, mit ihren Mittelpunkten senkrecht übereinander, durch die eine dreizählige Symmetrieachse geht. Je zwei gegenüberliegende Kanten sind einander parallel, durch die Kantenmittelpunkte gehen zweizählige Symmetrieachsen. Dies ist die Treppenform. Die — nicht reale — Wannenform geht daraus hervor, wenn das Dreieck 4, 5, 6 um die Gerade 4—6 entsprechend nach oben gebogen wird.

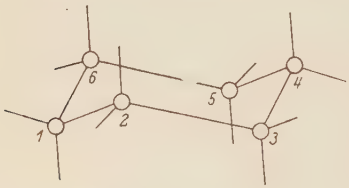


Fig. 80. Cyclohexan.

Der Bau des 1, 2, 4, 5-Tetrabromcyclohexan-Moleküls kann nun folgendermaßen beschrieben werden. Die $C - Br$-Bindungen der Atome 1 und 2 liegen parallel der dreizähligen Achse (des Cyclohexanringes), aber nach entgegengesetzten Richtungen weisend. Die Richtungen der anderen beiden $C - Br$-Bindungen an den Atomen 4 und 5 bilden mit dieser Achse den Tetraederwinkel und liegen somit annähernd in der Mittelebene des Kohlenstoffringes. Die zweizählige Symmetrieachse des Moleküls, die Mittelpunkte der Kanten 1—2 und 4—5 verbindend und parallel zu 1—5 bzw. 2—4 verlaufend, liegt der kristallographischen *c*-Achse parallel.

Elektronenaufnahmen mit 35 kV Geschwindigkeit, am Dampf der Substanz aufgenommen, bestätigen das beschriebene Molekülmodell. Es ergeben sich acht oder neun Ringe, deren Intensitätsfolge durch die Berechnung auf der Basis jenes Modells überraschend gut wiedergegeben wird. Abstände: $C - C = 1{,}54$ Å; $C - Br = 1{,}93$ Å; Winkel = 109° 28′

Benzol-Cyclohexan-Gemisch, C_6H_6—C_6H_{12} (flüssig).

G. E. Murray and B. E. Warren, *X-ray study of benzene-cyclohexane mixtures.* J. chem. Physics **7** (1939) 141—143.

Ward[1]) hatte bei Benzol-Cyclohexan-Gemischen zwei Flüssigkeits-Halos gefunden und daraus auf einen Emulsionstyp der Lösungen geschlossen. — Die Verfasser der vorliegenden Arbeit zweifeln das Experimentalmaterial Wards an und wiederholen dessen Beobachtungen.

[1]) H. K. Ward, J. chem. Physics **2** (1934), 153. SB III, 752.

Substanz: Die beiden reinen Substanzen und drei Gemische (1 : 3; 1 : 1, 3 : 1 Volumteile) werden in einer flachen Zelle von 1,6 mm Dicke, die mit Cellophanfenstern bedeckt ist, durchstrahlt.

Röntgenmethoden: CuK_α-Strahlung, nickelgefiltert. Strahldicke 0,5 mm. Kameraradius 8,67 cm.

Ergebnisse: Mikrophotometrische Ausmessung des ersten starken Halos zeigt keine Aufspaltung in zwei. Das Maximum liegt für reines Cyclohexan bei $\frac{\sin \vartheta/2}{2} = 0{,}0996$, für reines Benzol bei 0,1057, und verschiebt sich über die Mischungen hinweg von dem einen zum anderen Wert so, daß die entsprechende Kurve der d-Werte konkav gegen die lineare Verbindungslinie verläuft.

Die Beobachtungen Wards werden also nicht bestätigt. Dennoch kann das neue Ergebnis nicht als beweisend gegen einen Emulsionstyp des Gemisches bewertet werden, denn eine rechnerische, graphisch wiedergegebene Addition der Streukurven der reinen Flüssigkeiten ergibt ein glattes Maximum, ohne Andeutung trennbarer Buckel[1]).

Menthol.

S. S. Sidhu, *X-ray study of menthol.* J. appl. Physics **10** (1939) 83—84.

Substanz: Das gepulverte Material in der α-Form wird ohne Bindemittel zu einem 0,7 mm dicken Cylinder geformt.

Röntgenmethoden: Pulveraufnahmen mit gefilterter *Cu*- und *Cr*-Strahlung.

Ergebnisse: Aus 17 Linien wird auf eine hexagonale dichteste Packung geschlossen, mit dem Achsenverhältnis $c : a = 1{,}635$; $a = 11{,}82 \pm 0{,}02$ Å. Damit lassen sich die Aufnahmen indizieren. Aus $\sigma_{\text{lit}} = 0{,}884$ ergibt sich $Z = 8$. ($\sigma_x = 0{,}885$).

Spiropentan, C_5H_8 (gasförmig).

F. Rogowski, *Untersuchung des Spiropentans mit Kathodenstrahlinterferenzen.* Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 2021—2026.

Substanz: Mehrfach gereinigtes Pentaerythrittetrabromhydrin wird mit Zinkstaub vermengt und mit der doppelten Menge von 50%igem Alkohol übergossen, die entstehenden Dämpfe aufgefangen, gekühlt, mit $CaCl_2$ getrocknet, und zur Einleitung in die Kathodenstrahlapparatur fertig gemacht.

Die Untersuchung erfolgt mit Kathodenstrahlen von 40 kV (Wellenlänge 0,0599 Å). Drei Maxima und vier Minima werden vermessen. Drei Strukturen werden diskutiert: Vinyltrimethylen $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH = CH_2$, Methylentetramethylen $\begin{matrix} CH_2\!-\!C : CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\!-\!CH_2 \end{matrix}$ und Spiropentan, wobei für die Streukurvenberechnung die Abstände 1,54 Å für Einfachbindung, 1,33 Å für Doppelbindung und 1,08 Å für den $C - H$-Abstand zugrunde gelegt werden. Die ersten beiden Struk-

[1]) Anmerkung der Originalarbeit: Dampfdruckmessungen von G. Scatchard, S. E. Wood und J. M. Mochel, J. physik. Chem. (B) **43** (1939) 119, machen aber einen Emulsionstyp sehr unwahrscheinlich.

turen scheiden sofort aus, womit bereits der Entscheid für die Konstitutionsfrage, die der Zweck der Arbeit ist, gefällt ist.

Für die übrigbleibende Molekülstruktur wird von vornherein die Annahme gemacht, daß die beiden Kohlenstoffdreiecke mit ihren Ebenen senkrecht aufeinander stehen. Bei den weiteren Berechnungen wird der Öffnungswinkel der gleichschenkligen Dreiecke von 60° zu 70°, 80°, 100° und 109° 28′ variiert. Es zeigt sich, daß nur das 60°-Modell den beobachteten Extremwerten gerecht wird. Die Übereinstimmung wird noch verbessert, wenn die Streuung der *H*-Atome mit berücksichtigt wird, wobei die Ebene der *H* — *C* — *H*-Dreiecke senkrecht zu dem *C* — *C* — *C*-Dreieck liegt und den anliegenden Winkel halbiert. Um das 60°-Modell sicherzustellen, wird auch das dem Tetraederwinkel entsprechende Modell mit Hinzunahme der Wasserstoffatome durchgerechnet, jedoch ohne Übereinstimmung zu erzielen. Dies deshalb, weil Pauling und Brockway[1]) für das Tetramethylmethan, also eine sehr ähnliches Molekül, ein tetraedrisches Molekülgerüst festgestellt hatten, ein Befund, der durch eigene Wiederholung des Versuchs bestätigt wird.

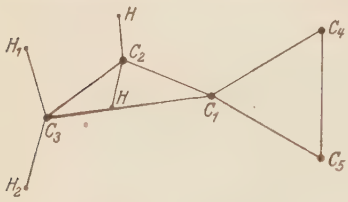


Fig. 81. Spiropentan.

Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$.

L. O. Brockway and J. M. Robertson, *The crystal structure of hexamethylbenzene and the length of the methyl group bond to aromatic carbon atoms.* J. chem. Soc. London **1939**, 1324—1332.

Unstimmigkeiten bezüglich der Abmessungen des Ring-Kerns und vor allem der Bindung der CH_3-Gruppe veranlassen eine Neuuntersuchung mit Hilfe der Fourier-Analyse.

Röntgenmethoden: Drehkristallogramme mit gefilterter *Cu*-Strahlung. Die Kristalle zersetzen sich schnell unter Wirkung der Röntgenstrahlen.

Zelle: Trikline Zelle, mit: $a = 8{,}92 \pm 0{,}02$ Å; $b = 8{,}86 \pm 0{,}02$ Å; $c = 5{,}30 \pm 0{,}01$ Å; $\alpha = 44°\ 27'$; $\beta = 116°\ 43'$; $\gamma = 119°\ 34'$; $a : b : c = 1{,}0068 : 1 : 0{,}5982$.

Raumgruppe: $C_i^1 - P\,\bar{1}$.

Punktlagen, Parameter und Bauprinzipien siehe bei $O\ 5_2$-Typ.

Herleitung: Aus der Arbeit von Lonsdale[2]) ist bereits bekannt, daß das Molekül mit dem Ringgerüst in der (001)-Ebene liegt. Aus den Intensitäten der (*h k* 0)-Interferenzen kann somit recht genau die Fourier-Projektion auf die (001)-Ebene gewonnen werden. Dabei sind die Intensitäten photometrisch gemessen. Die Vorzeichen der *F*-Werte sind in Anlehnung an die Lonsdalesche Arbeit leicht zu erhalten. Sie bleiben für zwei verschiedene Abstandsmodelle, die durchgerechnet werden, unverändert.

[1]) L. Pauling, O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1225.

[2]) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **123** (1929) 494. Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 352. Nature **122** (1928) 810. SB III, 891.

Bemerkungen: Die Länge 1,53 Å für den Abstand $C_{ar} - C_{al}$ ergibt sich größer, als sie bei Tetramethylbenzol (Durol)[1]) und Dibenzyl[2]) im Kristallgebäude gefunden worden war (1,47—1,49 Å). Auch hatten Pauling und Brockway[3]) im Gase des Hexamethylbenzols mit Elektronenstrahlen diesen Abstand zu 1,54 Å bestimmt. Das vorliegende Ergebnis wird für die sicherste Bestimmung dieses Abstandes gehalten, weil die geeignete Lage des Moleküls in der (001)-Ebene die aus der Fourier-Projektion gewonnenen Koordinaten besonders günstig ermessen läßt.

Verbindung: Pikrylchlorid-Hexamethylbenzol.

. M. Powell, G. Huse, *Structure of aromatic polynitro compound-hydrocarbon complexes.* Nature **144** (1939) 77.

Von der Molekülverbindung Pikrylchlorid-Hexamethylbenzol 1 : 1 wird gefunden, daß sie orthorhombisch kristallisiert, mit: $a = 14{,}0$ Å; $b = 9{,}0$ Å; $c = 15{,}4$ Å. Raumgruppe ist entweder $D_{2h}^{17} - A\,m\,a\,m$ oder $C_{2v}^{16} - A\,m\,a$, doch wird der ersteren wegen der Abwesenheit eines pyroelektrischen Effekts bei der Temperatur der flüssigen Luft der Vorzug gegeben. Die Moleküle des Pikrylchlorids liegen in Ebenen parallel zu (100) in Abständen von 7 Å, was aus Patterson-Analysen und Raumgruppenbetrachtungen geschlossen wird. In die Mitte, 3,5 Å, dazwischen schieben sich die Hexamethylbenzol-Moleküle, gleichfalls eben und parallel (100) liegend. — Wie auch immer die Lage der Molekeln innerhalb dieser Ebenen sein mag, so kann doch behauptet werden, daß zwischen den Molekeln der einen und der anderen Art keine Valenzbindungen vorhanden sein können.

1, 3, 5-Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$.

. L. Chorgade, *The space group of 1, 3, 5-trinitrobenzene crystal.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 376—382.

Substanz: Rhombisch-bipyramidale Kristalle, in Platten parallel zu (010), längs der c-Achse ausgedehnt, hell durchsichtig, fahlgelb.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkaufnahmen mit Kupferstrahlung.

· *Zelle*: Rhombische Zelle, mit: $a = 12{,}77$ Å; $b = 26{,}97$ Å; $c = 9{,}74$ Å; $a : b : c = 0{,}4737 : 1 : 0{,}3613$, was mit dem kristallographischen Achsenverhältnis übereinstimmt, wenn die a- und b-Achse halbiert wird. Aus $\sigma = 1{,}69$ folgt $Z = 16$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(0\,k\,l)$ für ungerades l, $(h\,0\,l)$ für ungerades h und $(h\,k\,0)$ für ungerades k. Das führt auf $D_{2h}^{15} - P\,b\,c\,a$. Weiter ist die Untersuchung nicht geführt.

---

[1]) J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 594. SB III, 752 und $O\,5_{10}$-Typ, S. 683.

[2]) J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 473. Nature **134** (1934) 381. SB III, 787 und $O\,5_{12}$-Typ, S. 685.

[3]) L. Pauling, L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 122

Chloranil, 2, 3, 5, 6-Tetrachlorchinon, $C_6Cl_4O_2$.

S. L. Chorgade, *The crystal structure of chloranil, $C_6Cl_4O_2$.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 418—424.

Substanz: Aus benzolischer Lösung kristallisieren gut entwickelte, dicke, durchsichtige, gelbe Platten parallel zu (001) und durch $(\bar{1}11)$, häufig auch durch $(20\bar{1})$, (101) und (111) begrenzt, aus. Neigung zur Zwillingsbildung. Monoklin prismatisch.

Röntgenmethoden: Dreh- und Schwenkdiagramme um die *a*-, *b*- und *c*-Achse, mit CuK_α-Strahlung. — Indizierung nach der Bernalschen Methode.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 8{,}77$ Å; $b = 5{,}78$ Å; $c = 17{,}05$ Å; $\beta = 103°\,24'$; $a : b : c = 1{,}517 : 1 : 2{,}948$, in guter Übereinstimmung mit der kristallographischen Bestimmung. Aus $\sigma_{exp} = 1{,}933$ folgt $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Die Ebenen $(h\,0\,l)$ sind für h = ungerade, $(0\,k\,0)$ für k = ungerade ausgelöscht, was zu C_{2h}^5 — $P\,2_1/a$ führt.

Die Ebene $(20\bar{1})$, die mit der Ebene (001) einen nahezu rechten Winkel ($88\frac{1}{2}°$) bildet, erweist sich als Pseudosymmetrieebene, so daß der Kristall durch die Achsen *a*, *b* und die Richtung $\perp$ (001) als pseudorhombisch aufgefaßt werden könnte. Dies wird durch die Intensitätsgleichheit der Ebenen $(h\,k\,l)$ und $(\bar{h}\,k\,\overline{\bar{h}+l})$, wenigstens in niederen Ordnungen, angezeigt.

Weiter ist die Strukturbestimmung nicht geführt.

Bromanil, 2, 3, 5, 6-Tetrabromchinon, $C_6Br_4O_2$.

S. L. Chorgade, *The crystal structure of bromanil, $C_6Br_4O_2$.* Z. Kristallogr. (A) **102** (1939) 112—118.

Substanz: Monoklin prismatische Kristalle aus benzolischer Lösung, tafelige Platten parallel zu $\{001\}$ und durch $\{11\bar{1}\}$ begrenzt, durchsichtig, orange-gelb.

Röntgenmethoden: Drehdiagramme um die drei Hauptachsen, Schwenkaufnahmen um die *a*- und *b*-Achse, mit *CuK*-Strahlung. — Indizierung nach der Bernalschen Methode, die Intensitäten werden visuell geschätzt.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 8{,}62$ Å; $b = 6{,}22$ Å; $c = 17{,}94$ Å; $\beta = 102°$; $a : b : c = 1{,}386 : 1 : 2{,}884$, in guter Übereinstimmung mit dem kristallographisch bestimmten Achsenverhältnis, $1{,}3904 : 1 : 2{,}8895$. Mit $\sigma = 2{,}96$ ergibt sich $Z = 4$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Als wirkliche systematische Auslöschungen erweisen sich im Verlauf der Untersuchungen $(h\,0\,l)$ für h = ung., und $(0\,k\,0)$ für k = ung., was zu C_{2h}^5 — $P\,2_1/a$ führt. Die anfänglich darüber hinausgehenden beobachteten Auslöschungen, nämlich $(h\,k\,l)$ für $(h + l)$, und $(h\,0\,l)$ für h oder l ungerade, die zu $B\,2_1/c$ führen, also eine Basis-Flächenzentrierung vortäuschen, werden durch die starke Absorption des Brom-Atoms erklärt. Auch bei Chloranil (s. d. vorstehende Referat) werden diese Reflexe als sehr schwach gefunden.

Ergebnisse: Bromanil ist überhaupt isomorph mit Chloranil und besitzt wie dieses eine Pseudosymmetrie-Ebene $(20\bar{1})$, die eine pseudorhombische Symmetrie veranlaßt.

Diphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

J. Dhar, *Crystal structure of diphenylamine, Part I.* Indian J. Physics **13** (1939) 27—29.

Substanz: Käufliches Diphenylamin wird in Alkohol gelöst. Langsame Verdampfung während mehrerer Tage läßt dünne, durch Pyramiden- oder Prismen-Flächen begrenzte Blättchen auskristallisieren. Die Blättchenebene erweist sich als (001). Der Kristall ist monoklin-holoedrisch.

Röntgenmethoden: Laue-Aufnahmen $\perp$ zur Blättchenebene. Drehkristallaufnahmen um [110] und [114] mit CuK_α-Strahlung.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 14{,}0$ Å; $b = 13{,}9$ Å; $c = 39{,}5$ Å; $\beta = 91° 30'$; $a : b : c = 1{,}01 : 1 : 2{,}84$, während die goniometrischen Vermessungen $1{,}01 : 1 : 2{,}78$ ergaben. — Auch σ_{exp} (Schwebemeth.) $= 1{,}18$ folgt $Z = 32$.

cis-Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$.

J. M. Robertson, *Crystal structure and configuration of the isomeric azobenzenes* J. chem. Soc. London **1939**. 232—236.

Substanz: Die Substanz wird aus Petroleum im Dunkeln bei 0° durch langsames Verdampfen auskristallisiert und bildet dunkelrote, ziemlich dicke Platten. Schmp. 71,4°[1]).

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen und solche in der von Robertson konstruierten Kammer mit bewegtem Film[2]), mit gefilterter CuK_α-Strahlung.

Zelle: Orthorhombische Zelle, mit: $a = 7{,}57 \pm 0{,}01$ Å; $b = 12{,}71 \pm 0{,}03$ Å; $c = 10{,}30 \pm 0{,}02$ Å; $a : b : c = 0{,}595_6 : 1 : 0{,}810_4$. $Z = 4$, womit $\sigma_x = 1{,}213$.

Auslöschungen und Raumgruppe: Ausgelöscht sind $(h\,k\,0)$ für $h + k =$ ungerade, $(0\,k\,l)$ für $k =$ ung., $(h\,0\,l)$ für $l =$ ung. Das ergibt $D_{2h}^{14} - P\,b\,c\,n$.

Punktlagen: Das Molekül (s. d. Figur 82) hat eine zweizählige Symmetrieachse. Es brauchen, da sich alle Atome in allgemeinster Lage (d) befinden, nur die Atomlagen einer Molekelhälfte angegeben zu werden, was, nach dem Muster der Typenbeschreibungen des $O\,5_{15}$-Typs[3]), Stilben, in folgender Tabelle geschieht:

Bezeichnung	Atom	$2\pi x : a$	x	$2\pi y : b$	y	$2\pi z : c$	z
A	*N*	17°	0,047	68°	0,189	107½°	0,299
B	*C*	39½°	0,110	101½°	0,282	131½°	0,365
C	*CH*	69°	0,192	130°	0,361	106°	0,294
D	*CH*	90½°	0,251	162½°	0,451	129°	0,358
E	*CH*	83°	0,231	166°	0,461	177°	0,493
F	*CH*	53½°	0,149	137½°	0,382	202½°	0,562
G	*CH*	31½°	0,087	105°	0,292	179½°	0,499

[1]) Die Verbindung ist hergestellt durch G. S. Hartley, J. chem. Soc. London **1938**, 633.

[2]) J. M. Robertson, Philos. Mag. **18** (1934) 729.

[3]) SB V, 144. s. a. Nachtrag dazu, dieser SB, S. 226.

Bauprinzipien: Die zweizählige Symmetrieachse der Molekeln fällt mit der *b*-Achse des Coordinatensystems zusammen: Die Gerade *L*, die Verbindungslinie des einen *N*-Atoms mit dem ersten *C*-Atom des Benzolrings (in der Figur die Gerade *A B*), schneidet die *b*-Achse in der Höhe $y_0 = 0{,}120$ (1,52 Å vom Nullpunkt) und bildet mit ihr einen Winkel Θ von 35°. Der Winkel Φ, welchen die Gerade $N = N$ mit der *c*-Achse bildet, ist = 35°. Ferner sind die Benzolringe aus der $C - N = N - C$-Ebene herausgedreht, und zwar um 50° (digyrisch). In der Ringebene, senkrecht zu *L*, liegt die Richtung *M*, senkrecht zu *L* und *M* die Richtung *N*. Die Winkel, die diese Richtungen mit den Koordinatenachsen bilden, sind:

$$\alpha_L = 71°$$
$$\alpha_M = 71°$$
$$\alpha_N = 27\tfrac{1}{2}°$$
$$\beta_L = 35°$$
$$\beta_M = 68\tfrac{1}{2}°$$
$$\beta_N = 116°$$
$$\gamma_L = 62°$$
$$\gamma_M = 150\tfrac{1}{2}°$$
$$\gamma_N = 81\tfrac{1}{2}°$$

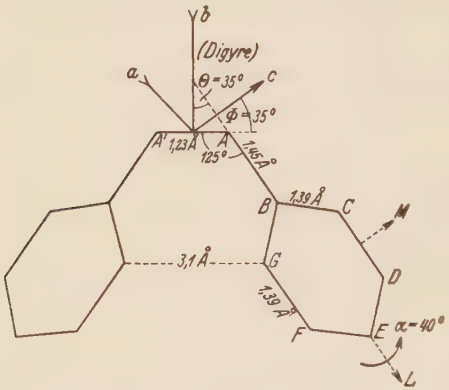


Fig. 82. Cis-Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$.

Die Abstände sind:

$$N - N = 1{,}23 \text{ Å};$$
$$N - C\,(A\,B) = 1{,}45 \text{ Å};$$

der Benzolring ist als regulär mit 1,39 Å Seitenlänge angenommen. Der Winkel $N - N - C$ beträgt 125°, größer, als bei trans-Azobenzol, wo er (im Mittel) 121½° ist.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt durch Ausprobieren von Molekülmodellen unter Verwendung bekannter Abstände und Abstandsregeln. Die endlich gewählten Parameter werden durch gut stimmenden Vergleich der beobachteten und errechneten *F*-Werte kontrolliert[1]).

trans-Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$.

J. J. de Lange, J. M. Robertson and J. Woodward. *X-ray crystal analysis of trans-azobenzene.* Proc. Roy. Soc. London (A) **171** (1939) 398—410.

Substanz: Die Substanz gehört in die Reihe der an der gleichen Forschungsstelle bereits untersuchten Körper Dibenzyl[2]), Stilben[2]) und Tolan[2]), sowohl

[1]) Die Strukturbestimmung ist eigentlich eine vollständige, die zur Aufnahme in die Typen reif ist. Dies wäre geschehen, wenn der Autor nicht angäbe, daß „es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, die Ergebnisse durch Anwendung der Fourier-Methode zu verfeinern". Diese Bemerkung läßt auf eine solche Absicht in Zukunft schließen. — Das Referat aber hat den Inhalt einer Typenbeschreibung.

[2]) M. Prasad, Philos. Mag. **10** (1930) 306. SB II, 900. — J. M. Robertson, M. Prasad, J. Woodward, Proc. Roy. Soc. London (A) **154** (1936) 187. SB IV, 299.

was ihre Zusammensetzung als auch ihre Struktur anbelangt. Monoklin prismatisch. Schmp. 68°; $\sigma_{exp} = 1{,}22$.

Röntgenmethoden: Drehkristallaufnahmen um die drei Achsen mit CuK_α-Strahlung. Die Intensitäten, die der relativen Größe nach von 1 bis 4000 reichen, werden in diesem großen Intervall so bestimmt, daß sechs Filme gleichzeitig durchstrahlt werden. Durch besondere Bestimmung des Absorptionsfaktors mittels der Ionisationskammer können so die Schwärzungen der einzelnen Filme einheitlich aufeinander bezogen werden.

Zelle: Monokline Zelle mit: $a = 12{,}20 \pm 0{,}04$ Å; $b = 5{,}77 \pm 0{,}02$ Å; $c = 15{,}40 \pm 0{,}04$ Å; $\beta = 114{,}4°$; $a:b:c = 2{,}114:1:2{,}669$ in guter Übereinstimmung mit den Bestimmungen von Prasad[1]). $Z = 4$. $\sigma_x = 1{,}217$.

Raumgruppe: Raumgruppe ist: $C_{2h}^5 - P\,2_1/a$, die Verbindung ist isomorph mit Stilben[1]).

Punktlagen und Parameter s. beim Nachtrag zum *O* 5_{15}-Typ, S. 226.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt mit Anlehnung an die früher untersuchten Körper der Dibenzylserie, von denen insbesondere die Phasenkonstanten entnommen werden, durch Fourier-Projektion der Streuzentrendichte auf die *a c*-Ebene.

Naphtalin-β-Abkömmlinge,

(X = OH, NH_2, CH_3, Cl).

A. Neuhaus, *Über die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH_2, CH_3 und Cl im Kristallgitter des Naphtalins.* Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 177—192.

Röntgenmethoden: Drehkristall- und Pulveraufnahmen mit *Co*- und *Cu*-Strahlung.

Ergebnisse: Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (einschl. Naphtalin); die Kristalle sind sämtlich monoklin (Größen in Å):

		a	*b*	*c*	*β*	σ_x
Naphtalin	$C_{10}H_8$	8,34	5,98	8,68	122° 44′	1,16
β-Naphtol	$C_{10}H_7OH$	8,14	5,92	18,2	191° 48′	1,249
β-Naphtylamin	$C_{10}H_7NH_2$	8,60	6,00	16,75	~ 115,5°	1,208
β-Methylnaphtalin	$C_{10}H_7CH_3$	7,80	5,98	18,6	103° 16′	~ 1,10
β-Chlornaphtalin	$C_{10}H_7Cl$	7,65	5,93	18,4	~ 103°	1,326

Beim Stammkörper Naphtalin wird die *c*-Achse besser doppelt genommen, zum Vergleich mit den Abkömmlingen: 17,36 Å. — Die Werte von β-Naphtol weichen erheblich von den Braggschen[2]) ab, eine vollständigere Bestimmung ist in Aussicht gestellt.

Nur von β-Methylnaphtalin und β-Chlornaphtalin kann gesagt werden, daß sie sicher isostrukturell sind. Die übrigen sind teils sicher nicht isomorph, teils in dieser Hinsicht ungeklärt. — Vor der Röntgenuntersuchung sind die Substanzen kristallographisch untersucht.

[1]) *O* 5_{15}-Typ, SB V, 144 und 171.

[2]) W. H. Bragg, Proc. physic. Soc. **34** (1921) 33. SB I, 731.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

A. Charlesby, G. J. Finch and H. Wilman, *The diffraction of electrons by anthracene.* Proc. physic. Soc. **51** (1939) 479—528.

Für Durchstrahlung mit Elektronenstrahlen ($V = 50$—70 kV) passende Häutchen werden durch Kondensation von benzolischer oder ätherischer Anthracenlösung auf durch Nickelgaze gehaltenen Collodiumhäutchen gewonnen. Die zur Reflexion benötigten Kristalle werden durch Verdampfung ätherischer Lösung auf einer polierten Stahlunterlage hergestellt. Sie sind zur Unterlage orientiert.

An den Durchstrahlungsaufnahmen wird gute Übereinstimmung der Ausmessungen mit den Angaben des Schrifttums festgestellt[1]).

Die Reflexionsaufnahmen, von denen eine Anzahl sehr guter Abbildungen mitgeteilt werden, zeigen zunächst die normalen Punkte einer Einkristallaufnahme, darüber hinaus aber eine Menge verstärkter und diffuser Flecke, die zwar regellos verteilt sind, aber doch eine deutliche Orientierung zu dem normalen Punktsystem aufweisen. Die Deutung ist die, daß sie von Molekülen herrühren, die, obwohl zum Kristallgitter orientiert, keine definierte Phasenbeziehung zueinander haben. Die Flecke, die sie hervorrufen, würde etwa auch ein den Elektronenstrahl durchschneidender Gasstrahl ergeben, in dem die dahinfliegenden Molekeln orientiert sind. Zur Herleitung dieser Erklärung wird eine umfangreiche theoretische Berechnung benutzt.

Heterocyclische Verbindungen (gasförmig).

V. Schomaker and L. Pauling, *The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, butadiene* 1, 3-*cyclopentadiene, furan, pyrrole, and thiophene.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1769—1780.

Mit Elektronenstrahlen von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}0613$ Å werden in der Brockwayschen Apparatur[2]) die gasförmigen heterocyklischen Substanzen, zu denen auch Benzol und Butadien hinzugenommen werden, durchstrahlt. Es werden etwa 9, 10 und mehr Ringe gefunden und aus diesen nach dem öfter angewandten Verfahren[3]) mit Verfeinerungen, deren Veröffentlichung in Aussicht gestellt wird, die radiale Verteilungskurve gebildet. Diese werden mit den Kurven verglichen, die sich aus der Berechnung für verschiedene zugrunde gelegte Modelle ergeben, wobei Abstände und Bindungswinkel in passender Breite variiert werden. Die Übereinstimmung ist vielfach bei mehreren Modellen gleich gut, so daß die Unterscheidung und der Entscheid für ein Modell schwer ist. Für Benzol beispielsweise geben ein der Resonanztheorie folgendes Modell mit: $C - C = 1{,}393 \pm 0{,}02$ Å; $C - H = 1{,}08 \pm 0{,}04$ Å, und ein anderes, der Theorie nicht unterworfenes Modell mit: $C - H = 1{,}09$ Å; $C - C = 1{,}36$ Å und 1,42 Å abwechselnd, $< C - C - C = 120°$; $< H - C - C = 117°$ und 123° die gleiche Intensitätskurve. Die Elektronenbeugung kann also die Unter-

[1]) S. z. B. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **140** (1933) 79. SB III, 790. — *O* 7_2-Typ, SB III, 686.

[2]) L. O. Brockway, Rev. mod. Physics **8** (1936) 31.

[3]) L. Pauling, L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2684.

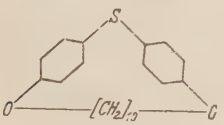
scheidung zwischen beiden Modellen nicht bringen. Den Niederschlag der Ergebnisse bringt folgende Tabelle.

	$C-H$ in Å	$C-C$ in Å	$C-X$ in Å	$C=C$ in Å	Winkel $C-X-C$	Winkel $X-C=C$	Winkel $C=C-C$
Benzol	1,08 ± 0,04	1,39 ± 0,02	—	—	—	—	—
Pyridin	1,09	1,39	1,37 ± 0,03	—	} Winkel ungefähr 120°		
Pyrazin	1,09	1,39	1,35 ± 0,02	—			
Butadien	1,06	1,46 ± 0,03	—	1,35 ± 0,02	—	—	124° ± 2°
Cyclopentadien	1,09	1,46 ± 0,04	1,53	1,35	101° ± 4°	109° ± 3°	110° ± 2°
Furan	1,09	1,46	1,41 ± 0,02	1,35	107° ± 4°	109° ± 3°	107° ± 2°
Pyrrol	1,09	1,44	1,42 ± 0,02	1,35	105° ± 4°	110° ± 3°	108° ± 2°
Thiophen	1,09	1,44	1,74 ± 0,03	1,35	91° ± 4°	112° ± 3°	113° ± 3°

In dieser Tabelle bedeutet X bei den sechsgliedrigen Ringen Pyridin und Pyrazin Stickstoffatome, bei den fünfgliedrigen Ringen Furan das Sauerstoffatom, Pyrrol die NH-Gruppe, Thiophen das Schwefelatom, Cyclopentadien die CH_2-Gruppe.

Bezüglich des Zusammenhangs dieser Größen mit der Resonanztheorie wird auf die Diskussion in der Originalarbeit verwiesen.

4·4′-Dioxydiphenylsulfiddekamethylenäther,



R. Kohlhaas und A. Lüttringhaus, *Valenzwinkelstudien, III. Mitteil.*: *Röntgenographische Ermittlung des Bindungswinkels am Schwefelatom in einem Diphenylsulfid-Derivat.* Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 897—906.

Substanz: Die Herstellung der Verbindung wird ausführlich in einer der vorliegenden Arbeit vorangehenden Veröffentlichung von Lüttringhaus[1]) beschrieben. (In dieser wird, im Anschluß an frühere Arbeiten, der Valenzwinkel am Schwefel auf rein chemischem Wege dadurch erschlossen, daß die Länge der Verbindungskette, d. h. die Anzahl der CH_2-Gruppen, bestimmt wird, welche die gleichlangen Schenkel des $O-S-O$-Winkels [von bekannter Länge] zu überbrücken vermag.) — Die Einkristalle werden aus Petroläther dünn und rautenförmig, auch mit sechseckiger Grundfläche, letztere durch langsames Abdunsten gewonnen. Sie sind nur in Richtung der Halbierenden des spitzen Rhombuswinkels, d. h. der [100]-Richtung spaltbar.

Röntgenmethoden: Laue-, Drehkristall- und Schiebold-Sauter-Aufnahmen, in Richtung der Blättchennormalen und in den dazu senkrechten Richtungen [010] und [100], mit CuK-Strahlung.

[1]) A. Lüttringhaus, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 887.

Zelle: Monokline Zelle, mit: $a = 11{,}99$ Å; $b = 9{,}644$ Å; $c = 10{,}93$ Å; $\beta = 56{,}96°$; alle $\pm 0{,}2\%$. $\sigma_{exp}^{(20°)} = 1{,}094$ (Schwebemeth.). Daraus $Z = 2$.

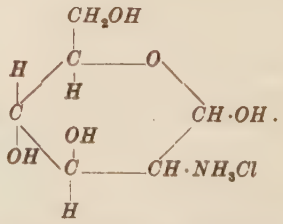
Auslöschungen und Raumgruppe: Aus den Laue- und Schiebold-Sauter-Aufnahmen folgt die Kristallklasse $C_{2h} - 2/m$. Ausgelöscht sind die $(0\ k\ 0)$ mit $k =$ ung. Es folgt die Raumgruppe: $C_{2h}^2 - P\ 2_1/m$. — Überdies konnten von den ungeradzahligen Basisinterferenzen nur (001), von den $(0\ k\ l)$ nur die mit geradem k beobachtet werden, die $(h\ k\ l)$ zeigen keine systematische Auslöschung.

Herleitung: Weiter werden Patterson-Projektionen auf die (010)- und (100)-Ebene ausgeführt, wobei die Intensitäten mit Hilfe eines Schwärzungskeils in 22 Stufen geschätzt werden. Die Vektoren dieser Projektionen werden im Vergleich mit schon erforschten anderen Strukturen (Tetramethylbenzol, Resorcin, Naphtalin) ausgedeutet und analoge Atomabstände festgestellt. Der Abstand $S - C_{arom}$ beträgt $1{,}71 \pm 0{,}04$ Å. Aus der Länge und Richtung der Vektoren folgt der Valenzwinkel am Schwefel zu $112{,}4° \pm 1{,}5°$.

Ergebnisse: Zu einer vollständigen Strukturbestimmung führt diese Analyse nicht, doch wird ein Modell angegeben (und bildlich wiedergegeben). Danach befinden sich die Molekeln in den zweizähligen Lagen (e): $x\ \frac{1}{4}\ z$; $\bar{x}\ \frac{3}{4}\ \bar{z}$[1]) mit der Eigensymmetrie des Moleküls $C_s - m$.

Die Molekeln liegen in den Spiegelebenen, im Abstand $\frac{1}{2}\ b$. Die Benzolringebenen sind rechtwinklig zu dieser Ebene. Die Lage der Dekamethylenkette kann nicht angegeben werden. Doch können die zusätzlichen Auslöschungen erklärt werden: die Schwefelatome mit der stärksten Streuung bilden eine, die c-Richtung halbierende, zusätzliche Netzebene, welche die Schwächung der ungeraden $(0\ 0\ l)$-Interferenzen hervorruft. Die zentrosymmetrische Koppelung der beiden Molekeln bewirkt die Schwächung der $(h\ k\ l)$-Reflexe für ungerades k, doch wirkt sich dies infolge des komplizierten Molekülbaus nur für die $(0\ k\ l)$-Interferenzen voll aus. — Der Schichtencharakter erklärt die beobachtete Spaltbarkeit und auch die Ausbildung der Kristalle als Blättchen.

α-Chitosamin-Hydrochlorid,



E. G. Cox, G. A. Jeffrey, *Crystal structure of glucosamine hydrobromide.* Nature **143** (1939) 894—895.

α-Chitosamin-Hydrochlorid und -Hydrobromid sind als isomorph erkannt, und das ermöglicht eine Ortsbestimmung aller Atome (außer den Wasserstoffatomen) ohne besondere stereochemische Annahmen.

[1]) Die Angabe: $x\ \frac{1}{4}\ z$; $x\ \frac{3}{4}\ z$ der Originalarbeit wird für einen Druckfehler gehalten.

Röntgenmethoden sind nicht angegeben. Die erstgenannte Substanz ist früher schon einmal mit dem gleichen Ergebnis für die Zelldimensionen untersucht worden[1]). Daselbst auch Schwenkaufnahmen und Laue-Aufnahmen; *Cu*-Strahlung.

Zelle und Raumgruppe: monokline Zelle mit folgenden Abmessungen:

	a	*b*	*c*	*β*
α-Chitosamin-Hydrochlorid	7,68 Å	9,18 Å	7,11 Å	112° 29′
α-Chitosamin-Hydrobromid	7,96 Å	9,29 Å	7,18 Å	112° 35′

Raumgruppe ist $C_2^2 - P\,2_1$. $Z = 2$.

Punktlagen: Die Atomlage enthält folgende Tabelle, wobei die Numerierung der Atome aus der Figur 83 zu ersehen ist:

	x	*y*	*z*		*x*	*y*	*z*
Br	0,142	0	0,018	O_1	0,65	0,50	0,48
C_1	0,56	0,35	0,47	N_2	0,32	0,47	0,27
C_2	0,41	0,33	0,27	O_3	0,30	0,30	— 0,06
C_3	0,49	0,33	0,10	O_4	0,67	0,17	— 0,05
C_4	0,62	0,20	0,13	O_5	0,68	0,24	0,50
C_5	0,76	0,20	0,35	O_6	~ 0,91	~ 0,02	~ 0,50
C_6	0,81	0,04	0,40				

Die Werte sind auf 0,01 genau, mit Ausnahme des O_6-Atoms, dessen Lage weniger sicher bestimmt werden konnte.

Herleitung: Die Herleitung erfolgt durch dreidimensionale Patterson-Synthesen und zwei- und dreidimensionale Bragg-Synthese, wobei die Phasenwinkel durch Vergleich der *F*-Werte des Chlorids und Bromids gewonnen werden.

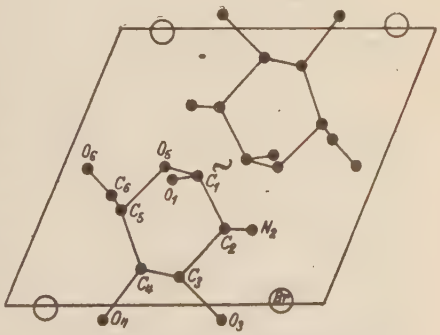


Fig. 83. α-Chitosamin-Hydrochlorid.

Ergebnisse: Die strittige Frage, ob Chitosamin ein Derivat der Glucose oder Mannose ist, wird zugunsten der ersteren Annahme entschieden. Der Pyranose-(sechs Atom-)Ring hat in einem kristallinen Zucker reale Existenz.

Bemerkungen: *Da die Verfasser angeben, daß sie mit weiterer Strukturverfeinerung beschäftigt sind, wird die neue Struktur, obwohl sie als vollständig bestimmt angesehen werden kann, noch nicht als neuer Typ eingeordnet.*

[1]) E. G. Cox, T. H. Goodwin, Z. Kristallogr. 85 (1933) 462. SB III, 737ff.

Cellulose.

1. H. Kiessig, *Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 79—102.

Der Verfasser nimmt unter Anfertigung von neuem Beobachtungsmaterial zu der Kontroverse Meyer-Mark-Sauter Stellung[1]). Dabei werden gewisse sachliche Unstimmigkeiten, die diesen Forschern beiderseits unterlaufen sind, aufgeklärt. Es handelt sich einmal um die äquatorialen, andererseits um die meridionalen Reflexe, die an der Hand von vorzüglichen, klaren und sehr gut wiedergegebenen Aufnahmen einer erneuten Kritik unterzogen werden.

Zunächst wird gezeigt, daß der Interferenzpunkt, den Sauter innerhalb von A_1 festgestellt hatte und der auch hier reproduziert wird, lediglich eine Wiederholung des starken Reflexes A_4 mit der halben Wellenlänge ist. Daß die mit Steinsalzreflexion monochromatisierte Kupferstrahlung, die auch Sauter benutzt hatte, von dem weißen Licht her noch die halbe Wellenlänge enthält, kann an der Aufnahme eines gezogenen Aluminiumdrahtes gezeigt werden, auf der sich die Interferenzen (002), (111) und (022) mit dieser halben Wellenlänge deutlich bemerkbar machen. Es kann somit behauptet werden, daß es innerhalb von A_1 keine weiteren Reflexe mehr gibt (Sauter hatte, mit gefilterter *Cr*-Strahlung, deren 4 aufzufinden geglaubt).

Weiter werden die Basisinterferenzen, d. h. die diatropen Reflexionen bezüglich ihres Auftretens in ungeraden Ordnungen nachgeprüft. Hierzu werden schiefe monochromatische Aufnahmen in einer ebenen und in Cylinderkammern hergestellt. Das Ergebnis ist folgendes: die 1. Ordnung ist schwach, dagegen die 3. Ordnung mit großer Deutlichkeit vorhanden, was mit Sauters Resultaten übereinstimmt. Die 5. Ordnung ist nur äußerst schwach, die 7. und 9. Ordnung gar nicht vorhanden. Von den geraden Ordnungen ist die 4. weitaus die stärkste, die 2. schwach, aber deutlich, die 6. sehr schwach, die 8. mittelstark, die 10. schwach. Zu jedem Reflex werden die Reflexionswinkel angegeben. Aus dieser Nachprüfung geht weiter hervor, daß der vermeintlich intensive Reflex (050) Sauters eine Verschmelzung der Interferenzen (051) bzw. (150) darstellte. Der Reflex (060) zeigt diese Aufspaltung gleichfalls deutlich.

Auf alle Fälle widersprechen aber die mit Sicherheit gefundenen Reflexe (010) und (030) der Raumgruppe $C_2^2 - P\,2_1$ und damit dem Meyer-Markschen Modell. Andererseits kommt der Verfasser bezüglich der Sauterschen Vorschläge für ein anderes Cellulosemodell in Übereinstimmung mit Meyer und Mark zu einer völligen Ablehnung. Die Frage nach einem Cellulosemodell, das allen vorliegenden Beobachtungsdaten entspricht, muß also einstweilen als unbeantwortet bezeichnet werden.

Der letzte Teil der Arbeit — ein geschichtlicher Überblick befindet sich am Anfang — beschäftigt sich mit dem Verhältnis des Meyer-Markschen Cellulosemodells zu dem von Sponsler und Dore[2]) gegebenen. Die Zelle von

[1]) E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83. **36** (1937) 427 SB V, 166. — H. Mark und K. H. Meyer, ebenda **36** (1937) 232. **38** (1938) 395. SB V, 166 und SB VI, 259.

[2]) O. L. Sponsler, W. H. Dore, 4. Colloid Symposium Monograph, **1926**, 174. Deutsche Übersetzung in Cellulosechemie **11** (1930) 186.

Meyer und Mark ist monoklin mit: $a = 8{,}30$ Å; b (Faserachse) $= 10{,}3$ Å; $c = 7{,}96$ Å; $\beta = 84°$, die Zelle von Sponsler und Dore rhombisch mit: $a = 10{,}8$ Å; b (Faserachse) $= 10{,}25$ Å; $c = 12{,}20$ Å (Vertauschung von b und c gegenüber Sp. und D.). An der Hand einer Projektion auf die a c-Ebene wird nun berechnet, daß man mit den Diagonal-Richtungen der Sponsler-Doreschen rhombischen Zelle eine andere bilden kann, die der Meyer-Markschen fast dimensionsgleich ist: $a = 8{,}15$ Å; $b = 10{,}25$ Å; $c = 8{,}15$ Å; $\beta = 83°$ (a und c müssen sich natürlich bei dieser Transformation als gleich ergeben). In einer

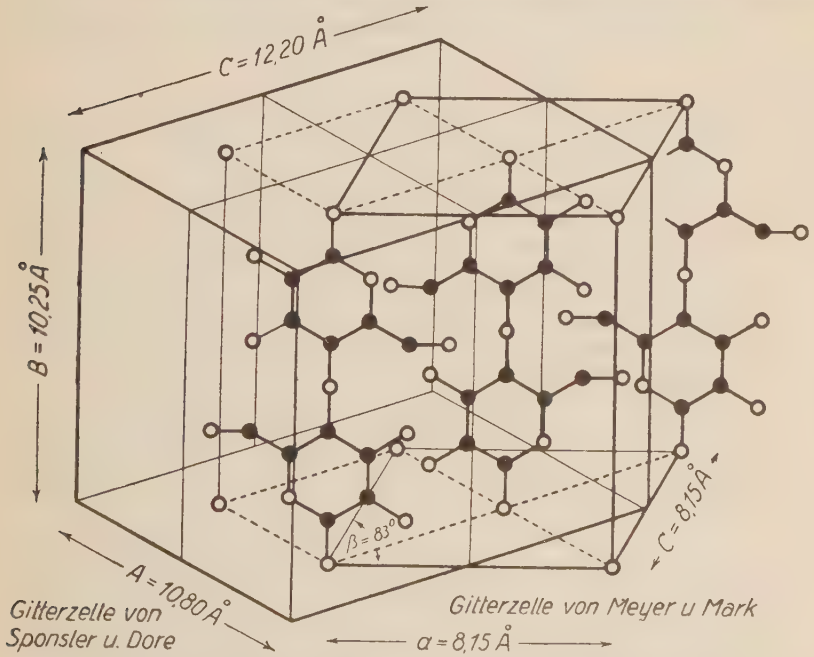


Fig. 84. Cellulose. — Zum Zusammenhang der Meyer-Markschen und der Sponsler-Doreschen Zelle.

Tabelle wird nun gezeigt, daß mit der quadratischen Form aus diesen Abmessungen eine fast ebenso gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen folgt, wie sie Andreß[1]) mit den Mark-Meyerschen Werten errechnet hatte. Andreß benutzte seine eigenen Dimensionswerte: $a = 8{,}23$ Å; $b = 10{,}28$ Å; $c = 7{,}84$ Å; $\beta = 84°$. Die Figur 84 zeigt perspektivisch den Zusammenhang beider Zellen[2]).

[1]) K. R. Andreß, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 380. SB III, 825.

[2]) Auf den Zusammenhang der beiden Zellen ist bereits früher hingewiesen, s. Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Verlag G. Fischer, Jena. Artikel: Fortschritte auf dem Gebiete der hochmolekularen Verbindungen,

Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß Meyer und Mark das Sponslersche Strukturmodell fast völlig übernehmen. Jedoch ist die Verknüpfung der Glucosegruppen bei Meyer und Mark anders bei als Sponsler und Dore. Bei Sponsler und Dore sind die Glucoseringe abwechselnd in 1-1- und 4-4-Bindung gekettet, bei Meyer und Mark immer in 1-4-Bindung[1]). An mehreren Stellen tritt der Verfasser weiter für das Sponsler-Doresche Strukturmodell ein, unter Zurückweisung von Einwänden, die von Mark und Meyer sowie Mitarbeitern dagegen gemacht sind. — Erwähnt wird auch die Arbeit von Gross und Clark[2]), die zeigten, daß die von Sauter vorgeschlagene Zelle durch einfache Achsentransformation in die Meyer-Marksche Zelle übergeführt werden kann.

2. E. Sauter, *Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydratcellulose.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 294—308.

Der Verfasser setzt sich im ersten Teil der Arbeit mit den Veröffentlichungen von Gross und Clark[2]) sowie von Kiessig[3]) auseinander, die das Problem der Cellulose-Elementarzelle, das zwischen Sauter und Meyer-Mark strittig ist, zum Gegenstand haben. Der Beweis, daß der A_4-Reflex von ihm (S.) fälschlich mit (003) indiziert sei, wird nicht für erbracht erachtet. Bezüglich der Verdrehung der Glucosereste gegeneinander, die ursprünglich von Sauter entworfen war, wird betont, daß nicht sie erwiesen war, sondern nur das Fehlen der digonalen Schraubenachse.

Ein schematisches Diagramm zeigt in der Mitte einen Quadranten mit den Reflexen von sechs Schichtlinien und dem Äquator ($\sin\vartheta$-Werte). Darüber ist die Überführung dieser Interferenzen in das reziproke Gitter der Meyer-Markschen Zelle ($a = 8{,}35$ Å; $b = 10{,}3$ Å; $c = 7{,}9$ Å; $\beta = 84°$), darunter das-

---

von R. O. Herzog, H. Hoffmann u. O. Kratky, Kap. III, § 5, Die Anwendung der Röntgenmethode auf die Cellulose. Dort heißt es auf S. 30: „Die Abstände zweier nebeneinander liegender Ketten betragen 8,10 Å, die Abstände zweier Kettenebenen 3,98 Å (offenbar ist Sponslers Elementarkörper identisch mit einem Elementarkörper von den Abmessungen 8,10 und $2 \times 3{,}98 = 7{,}96$ Å; ein derartiger Elementarkörper ist nur sehr wenig abweichend von den Elementarkörpern, die Polanyi bzw. Andreß angegeben haben)." Daselbst auch eine Figur (9, auf S. 31), die der Projektionsfigur bei Kiessig sehr ähnlich ist. Offenbar ist aber diese Stelle aus dem dem Physiko-Chemischen Gebiet etwas fern liegenden Schrifttum dem Verfasser der referierten Arbeit entgangen, denn auf S. 94 wird in einer Korrekturanmerkung im Gegensatz zu U. Dehlinger gesagt, daß dem Verfasser keine weiteren Literaturstellen bekannt seien, die das Ineinanderübergehen beider Zellen durch Achsentransformation zum Gegenstand haben.

[1]) An der in Anmerkung 2 von S. 275 zitierten Stelle heißt es auch: „Sponsler bestreitet, daß in der Cellulose Cellobiose vorgebildet ist." Überhaupt wird daselbst die Sponslersche Deutung aus röntgenographischen wie chemischen Gründen im ganzen abgelehnt.

[2]) S. T. Gross, G. L. Clark, Z. Kristallogr. (A) **99** (1938) 357 SB VI, 259.

[3]) H. Kiessig, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 79, s. Referat 1.

selbe in die Sponsler-Dore-Sautersche Zelle ($a = 10{,}8$ Å; $b = 10{,}3$; $c = 11{,}8$ Å; $\beta = 85°$)[1]). Beide Male können die beobachteten Interferenzen mit Gitterpunkten der reziproken Gitter zur Deckung gebracht werden, die Mark-Meyersche nicht so scharf wie die zweitgenannte, aber doch immer noch nahe. Der Verfasser schließt, daß hier anscheinend der merkwürdige Fall vorliegt, daß zwei verschiedene Gitter ein Faserdiagramm zu deuten gestatten. — Weiter wird auf die geometrischen Beziehungen der beiden Gitter hingewiesen, und zwar unter Beigabe einer Figur (vgl. die Arbeiten von Gross und Clark, sowie von Kiessig, die etwas verschiedene Darstellung desselben Sachverhalts geben, weil einmal die monokline (85°) Sautersche, das andere Mal die rhombische (90°) Sponslersche Zelle zugrunde gelegt wurde).

Das selbst gewonnene Beobachtungsmaterial stammt von Aufnahmen, die in 90°-Kegelkameras von Seemann hergestellt waren, ein Vertikal- und ein Horizontal-Kegel-Faserdiagramm. Verwendet wurde *Cu*-K_α-Strahlung.

Im zweiten Teil der Arbeit wird derselbe Vergleich an auf gleiche Weise hergestelltem Beobachtungsmaterial für Hydratcellulose vorgenommen. Es werden also die Interferenzen des Äquators und von fünf Schichtlinien im oberen Teil einer schematischen Figur in das reziproke Gitter der Sponsler-Dore-Sauterschen[2]) Zelle ($a = 9{,}06$, Å; $b = 10{,}30$ Å; $c = 7{,}61$ Å; $\beta = 83°$) und im unteren Teil in das der Andreß-Meyer-Markschen[3]) Zelle ($a = 9{,}14$ Å; $b = 10{,}3$ Å; $c = 8{,}14$ Å; $\beta = 62°$) überführt. Das Ergebnis ist dasselbe: Beidemal ist eine Indizierung möglich, anscheinend sind zwei verschiedene Gitter dazu im-

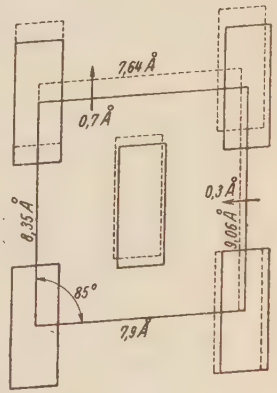


Fig. 85.
Cellulose und Hydratcellulose.

[1]) Die Sautersche Zelle stimmt angenähert überein mit der von Sponsler und Dore (Colloid. Symposium Monogr. 1926), wenn man ihre Perioden senkrecht zur *b*-(Faser-)Achse verdoppelt, s. SB V, 166. Immerhin führen Gross und Clark in der genannten Arbeit in Tafel I diese Zellen getrennt auf:

Sponsler-Dore: $a = 10{,}8$ Å; $b = 10{,}25$ Å; $c = 12{,}20$ Å; $\beta = 90°$ (also rhombisch),

Sauter: $a = 10{,}8$ Å; $b = 10{,}4$ Å; $c = 11{,}8$ Å; $\beta = 85°$ (also monoklin),

wenn sie auch sagen, daß sie "nearly the same orientation" aufweisen. — Ihre weitere Gedankenführung bezieht sich nur auf den Vergleich der monoklinen Sauterschen mit der monoklinen Meyer-Markschen Zelle.

[2]) O. W. Sponsler, W. H. Dore, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1940. SB III, 829.

[3]) R. K. Andress, Z. physik. Chem. (A) **122** (1926) 26; (B) **4** (1929) 190. SB I, 711.

stande. — Auch in diesem Falle läßt sich, wie eine Figur zeigt, ein geometrischer Zusammenhang zwischen beiden Zellen nachweisen.

In dritten Teil der Arbeit wird dem Schematismus des Übergangs der Cellulose in die Hydratcellulose, wie er von Meyer und Mark[1]) dargestellt worden ist, ein anderes Schema gegenübergestellt. Hierbei werden die $a\,c$-Ebenen der Sponsler-Dore-Sauterschen Hydratcellulose-Zelle ($a = 9{,}06$ Å; $c = 7{,}61$ Å; $\beta = 83°$) und die der Meyer-Markschen der nativen Cellulose ($a = 8{,}35$ Å $c = 7{,}9$ Å; $\beta = 84°$) zur Deckung gebracht. Danach wäre der Effekt der Mercerisierung der, daß sich die a-Achse um 0,71 Å aufweitet, während sich die c-Achse um 0,29 Å verkürzt. (Die Winkel sind gemeinsam auf 85° verändert.) Die Fig. 85 zeigt die erfolgte Verschiebung der Glucoseketten, die dabei mit ihrer Ebene der $a\,b$-Ebene parallel liegend bleiben.

8. K. H. Meyer, L. Misch et N. P. Badenhuizen, *Les celluloses régénérées. (Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose VII).* Helv. chim. Acta **22** (1939) 59—65.

Zusammenfassendes Bild der verschiedenen röntgenographisch aufgefundenen Formen der natürlichen und behandelten Cellulose. Es wird gezeigt, daß die natürliche Cellulose der stabile Zustand ist, in den sich die übrigen Formen

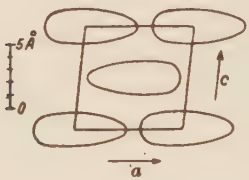


Fig. 86. Native Cellulose.
$a = 8{,}35$ Å; $c = 7{,}9$ Å; $\beta = 84°$.

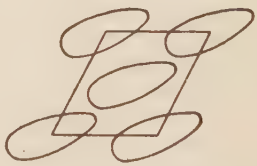


Fig. 87. Hydratcellulose.
$a = 8{,}14$ Å; $c = 9{,}14$ Å; $\beta = 62°$.

mehr oder weniger leicht zurückverwandeln lassen. Man kann diese in gewisse Familien einteilen, erstens solche mit der Faserachsenperiode 10,3 Å, ferner eine zweite mit der Periode 15,3 Å. Bei allen aber ist die Form der Ketten anscheinend die gleiche, die Glucosereste folgen sich in den Ketten, jeder um 180° gegen den vorangegangenen gedreht. Die verschiedenen Formen unterscheiden sich im wesentlichen durch die Drehung der Ketten zueinander und der damit verbundenen Form- und Größenänderung des basalen $a\,c$-Querschnittes. Das Bild, das sich die Verfasser davon machen, wird in den folgenden schematischen Figuren 86—91[2]) wiedergegeben. Dabei fußen die Angaben auf den

[1]) K. H. Meyer-H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1930. S. 137.

[2]) In der (Original-)Figur der Hydratcellulose muß doch wohl die Projektion der zentralen Glucosekette so um 180° gedreht werden, wie in den anderen Figuren.

Arbeiten verschiedener Forscher[1])[2]). Die Ovale stellen die Querschnitte der Glucoseringe, d. h. deren Projektion auf die Basalebene dar, die Kreise bedeuten Alkali bzw. Wasser.

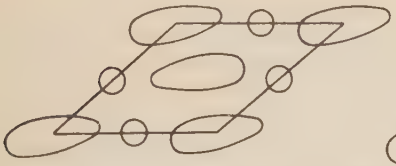


Fig. 88. Natroncellulose I.
$\frac{a}{2} = 12{,}8\,Å$; $c = 13{,}2\,Å$; $\beta = 40^0$.

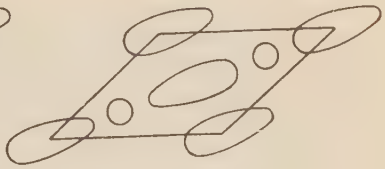


Fig. 89. Natroncellulose III.
$a = 12\,Å$; $c = 14\,Å$; $\beta = 40^0$.

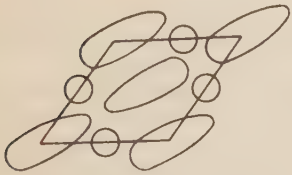


Fig. 90. Natroncellulose IV.
$a = 10{,}0\,Å$; $c = 9{,}98\,Å$; $\beta = 52^0$.

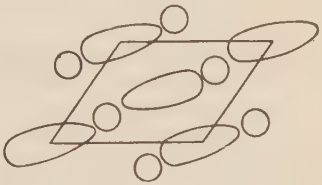


Fig. 91. Cellulose — HNO_3.
(Knechtsche Verbindung.)
$a = 12{,}20\,Å$; $c = 10{,}28\,Å$; $\beta = 53^0$.

4. T. Kubo, *Über die Parallelitätserhöhung der Mizelle in natürlicher Cellulose. (Über ein höchstorientiertes Cellulose-Präparat.)* Naturwiss. **27** (1939) 278—279.

In Fortführung einer früheren Arbeit[3]) werden gereinigte Ramiefasern und daraus in gespanntem Zustande erhaltene Natroncellulose I 45 Minuten lang mit Glycerin bei 250° behandelt. Die von diesen Proben erhaltenen und wiedergegebenen Röntgenaufnahmen zeigen gegenüber dem Ausgangsmaterial eine bedeutende Verschärfung der Interferenzpunkte. Die Ausrichtung der Mizellen in die Faserachse nimmt offenbar bei dieser Behandlung zu. Dem Anschein nach ist das Bild sogar interferenzreicher als das unbehandelter Cellulose, so daß für die Strukturerforschung der Cellulose eine verbesserte Ausbeute erhofft werden kann.

[1]) Natroncellulosen I—IV: W. Schramek, K. Heß und C. Trogus. s. SB III, 848—854ff.

[2]) J. Sakurada, Koll.-Z. **77** (1936) 346. Das Diagramm der Sakurada-schen „Wassercellulose" unterscheidet sich nicht von dem der Natroncellulose IV. Das Alkali ist durch Wasser ersetzt.

[3]) T. Kubo, K. Kanamaru, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 341. SB VI, 260.

5. T. Kubo, *Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose, IV. Über die auf dem Umweg über Alkalicellulose durchgeführte Umwandlung.* Kolloid-Z. 88 (1939) 62—68. — J. Soc. chem. Ind. Japan **42** (1939) 283 B—290 B.

Der Verfasser hatte mit einem Mitarbeiter[1]) gezeigt, daß Hydratcellulose mittels polarer Flüssigkeiten bei Erhitzung auf 200° und höher in natürliche Cellulose zurückverwandelt wird, wie das Röntgenbild aufzeigt. In vorliegender Arbeit wird nunmehr dargetan, daß diese Umwandlung viel leichter und vollständiger auf dem Umweg über Alkalicellulose zu bewerkstelligen ist. Die Herstellung der Alkalicellulosen aus der Hydratcellulose erfolgt durch Behandlung mit verschieden konzentrierten Laugen bei 20°, und zwar *Na*-Cellulose I; *Na*-Cell. II; *K*-Cell. I; *K*-Cell. II und *Li*-Cell. Die so hergestellten Proben werden mit Glycerin auf 250° erhitzt. Es genügen schon 2—3 Minuten, um die Rückverwandlung zu erzielen. Als Beweis dienen die Röntgenbilder und die aus diesen gewonnenen Intensitätskurven.

6. E. Plötze, H. Person, *Röntgenographische Untersuchungen polymer-homologer Cellulosefasern.* Naturwiss. **27** (1939) 693.

Durch Oxydation oder hydrolytischen Abbau können Polymerhomologe mit verschiedenen Polymerisationsgraden hergestellt werden. An zwei derartigen Reihen, und zwar an Ramie und Baumwolle, werden Röntgenuntersuchungen angestellt, mit dem Ziel einer Aussage über Verschiedenheiten in der Textur. Die Photometrierung und Bestimmung der Halbwertsbreiten der starken Äquatorinterferenzen längs der Debye-Scherrer-Ringe (Ramie: $\alpha/2 = 15°$; Baumwolle: $\alpha/2 = 32°$) zeigt durch ihr Gleichbleiben, daß von einem Polymerisationsgrad von 3000 bis 200 die Kristallitorientierung unverändert bleibt.

7. W. A. Sisson and W. R. Saner, *An x-ray diffraction study of the swelling action of several quaternary ammonium hydroxides on cellulose fibers.* J. phys. Chem. **43** (1939) 687—699.

Ausgangsmaterial ist native oder mercerisierte (mit *NaOH* behandelte) Cellulose, in Gestalt von Flachs-(Leinen-)Fäden, auch Ramie und Baumwollefäden. Diese werden der Einwirkung der in der Tabelle angeführten quaternären Ammoniumbasen unterworfen. Die Untersuchung erstreckt sich auf quantitative Fragen, nach Konzentration und Dauer, auf den Einfluß der Erwärmung, die Veränderung nach Entfernung des Quellungsmittels, die Wirkung von Gemischen u. a. m. Die Veränderungen werden, neben mikroskopischer Beobachtung, vor allem mit dem Röntgenbild verfolgt, wobei *Cu*-Strahlung angewandt wird.

Mit Ausnahme von Cholin, $HO(CH_3)_3NCH_2CH_2OH$, das unwirksam ist, bilden die Basen mit der Cellulose Verbindungen, die neue Röntgenbilder hervorrufen. Diese sind unter sich verschieden, einige davon sind in Reproduktionen wiedergegeben. — Erwärmung hat auf zwei der Quellmittel (s. die Tabelle) verändernden Einfluß, auf die beiden anderen nicht. — Die Entfernung des Quellmittels mit *HCl* und Auswaschung mit Wasser zeitigt in allen Fällen das

[1]) s. Anm. 3 von voriger Seite.

Bild der mercerisierten Cellulose. In die Tabelle sind unter die jeweiligen Verbindungen die Formeln des Quellungsmittels eingetragen.

Substanz	Ebenenabstände in Å (101) Nativ	(101) Mercerisiert	(10$\bar{1}$)	(002)
Native Cellulose	6,1	—	5,4	3,95
Mercerisierte Cellulose	—	7,4	4,45	4,0
Tetramethylammoniumhydroxyd-Cellulose $N(CH_3)_4OH$	13,0	12,8	4,0	
Trimethyläthylammoniumhydroxyd-Cellulose $N(CH_3)_3(C_2H_5)OH$	13,4	13,0	4,05	
Trimethylbenzylammoniumhydroxyd-Cellulose $N(CH_3)_3(CH_2C_6H_5)OH$	16,1	15,8	4,3	4,0
Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd-Cellulose $N(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)_2OH$	16,7	16,5	4,4	4,0
Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd-Cellulose nach Erwärmung	13,4	—	4,45	4,2
Trimethylbenzylammoniumhydroxyd-Cellulose nach Erwärmung	13,0	—	4,5	4,15
Nach Entfernung des Quellungsmittels	7,5	7,5	4,45	4,0

Die Länge der Faserperiode, 10,3 Å, wird in keinem Fall verändert. An Einzelheiten der Ergebnisse wäre noch folgendes hervorzuheben. Das Auftreten des neuen Röntgenbildes ist an eine Minimumkonzentration des Quellreagenz geknüpft, die angenähert der Normalkonzentration entspricht. Der Wechsel im Röntgenbild ist keineswegs eine Funktion der zugeführten Menge des Quellreagenz. Man kann grob drei Stufen der Einwirkung unterscheiden:

Die erste besteht in der Quellung der Faser und Bildung der neuen Verbindung. Zweitens setzt sich bei weiterer Hinzufügung von Quellmittel die Quellung der Faser fort, bis das Röntgenbild einem amorphen Halo Platz macht, und schließlich erfolgt die Dispergierung der Faser in einem Überschuß der Quellflüssigkeit. Bei dieser extremen Einwirkung wird aber nur die interkristalline Substanz beeinflußt, für den kristallinen Anteil gibt es offenbar eine Grenze der Volumenzunahme. — In gleichanteiligen Gemischen von Tetramethylammoniumhydroxyd einerseits und Trimethylbenzyl- oder Dimethyldibenzyl-Ammoniumhydroxyd andererseits wird bei der Verbindungsbildung die erstgenannte Substanz bevorzugt.

Natroncellulose.

1. H. Sobue, H. Kiessig und K. Heß, *Das System Cellulose-Natriumhydroxyd-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 309—328.

Mit CuK_α-Strahlung werden in einer Temperatur-Kammer mit dem Bereich von — 20° bis + 100° von dem System Cellulose-Natriumhydroxyd-Wasser die

Röntgenbilder und damit die einzelnen Punkte für das beigegebene Schaubild des Konzentration-Temperatur-Diagramms gewonnen. Ausgangsmaterial ist natürliche Ramiefaser, die nach der Reaktion in ungespanntem Zustand in Keesom-Röhrchen eingeführt werden. Die Darstellung der Alkalicellulosen erfolgt im wesentlichen durch Aufbau, d. h. Eintragen der Ramie in Natronlauge entsprechender Konzentration.

Als Ergebnis werden zu den schon bekannten Verbindungen *Na-Cell I* bis *Na-Cell IV*[1]) durch das Röntgenbild zwei weitere Verbindungen, *Na-Cell V* und *Na-Cell Q* aufgedeckt. Das Röntgenbild von *Na-Cell V* läßt sich rhombisch indizieren, mit: $a = 9{,}92$ Å; $b = 26{,}1$ Å; c (Faserachse) $= 15{,}3$ Å. Man kann

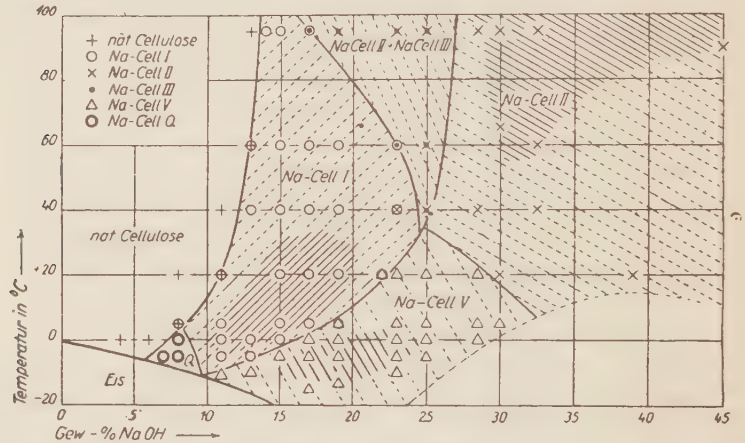


Fig. 92. Bildungsbereiche der verschiedenen *Na*-Cellulosen in Abhängigkeit von *NaOH*-Konzentration und Temperatur.

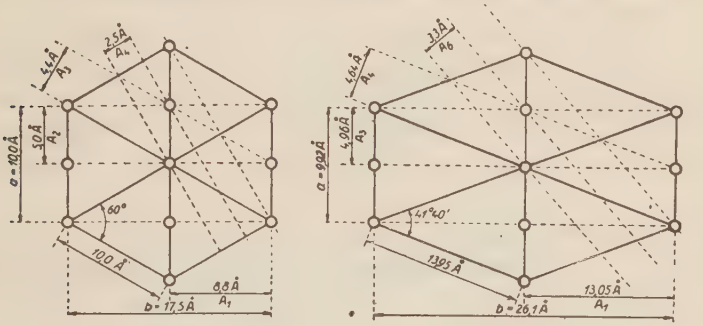
das Gitter auch monoklin mit: $a = b = 13{,}95$ Å; $c = 15{,}30$ Å; $\gamma = 41° 40'$ darstellen. Das Diagramm zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit dem der *Na-Cell II*[2]) auf. In der abgebildeten Figur 93 der Originalarbeit ist die Analogie der Gitter aufgezeigt. Die c-Achsen sind praktisch gleich. — Das optimale Bildungsgebiet von *Na-Cell V* liegt zwischen 17 und 25 Gew.% *NaOH* bei 0° bis — 15°.

Das Röntgenbild der *Na-Cell Q* zeigt nur eine geringe Anzahl von Punkten mit schwacher Intensität und außerdem starke Grundschwärzung. Die Faser ist stark gequollen und glasig durchsichtig, doch geht aus dem Röntgenbild hervor, daß der reflektierende Anteil sich noch in guter Faserorientierung befindet. Das Diagramm ist nicht indizierbar, doch zeigen die den Punkten zuzuordnenden Gitterabstände eine gewisse Übereinstimmung mit den bei *Na-Cell IV* gefundenen. Es wird vermutet, daß das Gitter von *Na-Cell Q* aus dem des *Na-Cell IV* durch Eindringen von Wasser hervorgeht

[1]) Schrifttumsnachweise s. d. Originalarbeit.

[2]) J. Gundermann, Z. phvsik. Chem. (B) 37 (1937) 387.

Es folgen noch Abschnitte, welche die Beziehungen der neuen Verbindungen zu den schon bekannten Alkalicellulosen und natürlicher bzw. Hydratcellulose sowie die Zusammensetzung der Natroncellulosen im Zusammenhang mit ihrer



Na-Cell. II. *Na*-Cell. V.

Fig. 93. Natroncellulose II und V. — Basisprojektionen.

Elementarzelle zum Gegenstand haben. Der Niederschlag hiervon kann in folgender Tabelle gegeben werden:

	Wahrscheinlichste Zusammensetzung	*a* in Å	*b* in Å	*c* (Faserachse) in Å	γ	*Z*	*M*	σ
Natürl. Cellul.	—	8,23	7,84	10,28	84°	4	—	—
Hydratcellul.	—	8,14	9,14	10,30	62°	4	—	—
Na-Cell I	$1\,NaOH \cdot 3\,H_2O \cdot C_6H_{10}O_5$	25,6	13,2	20,50	40°	16	256	1,51
Na-Cell III	$1\,NaOH \cdot 2\,H_2O \cdot C_6H_{10}O_5$	22,2	9,17	10,26	90°	8	238	1,51
Na-Cell II	$1\,NaOH \cdot 1\,H_2O \cdot C_6H_{10}O_5$	10,00	10,00	15,4	60°	6	220	1,60
Na-Cell V	$1\,NaOH \cdot 4{,}5$ bis $5\,H_2O \cdot C_6H_{10}O_5$	13,95	13,95	15,30	41° 40′	6	283 — 292	1,41 — 1,46
Na-Cell IV (Hydratocellulose)	$1\,H_2O \cdot C_6H_{10}O_5$	10,05	9,98	10,30	52°	4	180	1,46

(*Bemerkung. Wie sich bei der mitaufgenommenen nativen Cellulose und Hydratcellulose die Aufstellung und die gewählte Zelle von denen der anderen Referate unterscheiden, ist leicht ersichtlich.*)

2. H. Sobue, *Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose I.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 329—332.

Von Schramek[1]) war die Faserperiodenlänge, die Heß und Trogus[2]) zu 20 Å bestimmt hatten, angezweifelt und die Länge von 10,3 Å — die Faser-

[1]) W. Schramek, Kolloid-Beih. **40** (1934) 87. SB III, 848.
[2]) K. Heß, C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 381. SB III, 848.

periode von nativer und Hydratcellulose — entgegengestellt worden. Den Reflex (030), der für die Heß-Trogussche Berechnung maßgebend war, hielt Schramek für einen von der Anwesenheit von *Na-Cell II* mit der Faserperiode 15 Å herrührenden.

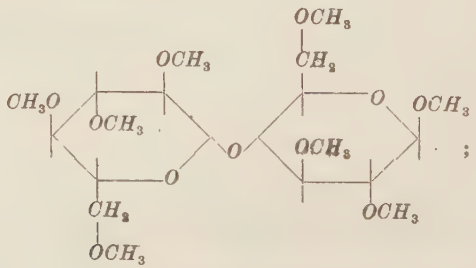
Nochmalige Schichtlinienvermessung an Faserdiagrammen von *Na-Cell I* und Berechnung der Ebenenabstände für die Perioden 15 Å und 20 Å zeigt aber, daß diese Täuschung nicht vorliegen kann. Die Faserperiode von *Na-Cell I* wird aus der Vermessung von sieben Schichtlinien zu 20,5 Å bestimmt.

Cellulosederivate.

J. Kakinoki, *The investigation of thin films of cellulose derivatives by electron diffraction (a preliminary report)*. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **21** (1939) 66—74.

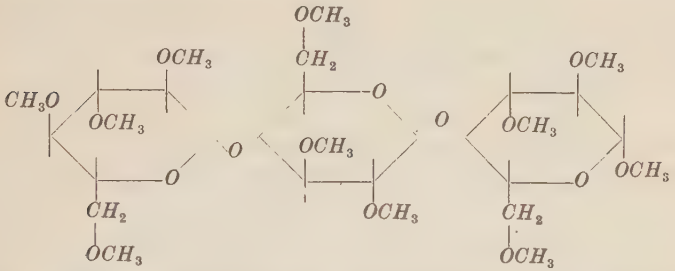
Bei Durchstrahlung dünner Filme von Cellulosederivaten werden drei Halos erhalten, deren Durchmesser im Verhältnis 0,46 : 1 : 1,77, und deren Intensitäten im Verhältnis 100 : 73 : 48 stehen. Der Verfasser weist zunächst einen Erklärungsversuch der Haloerscheinung durch Linienverbreiterung zurück und begründet rechnerisch eine Erklärung durch einen amorphen, molekulardispersen Zustand. Dies geschieht so, daß die aus den angegebenen Daten errechnete Atomverteilungskurve verglichen wird mit den innermolekularen Abständen, die sich auf Grund des Molekülmodells von Meyer und Misch[1]) ergeben. Es zeigt sich, daß sich diese Abstände, insgesamt 66, zu drei Gruppen zusammenfassen lassen, bei denen die Schwerlinie, nach einer rationellen Formel gebildet, ungefähr an der Stelle liegt, wo in der experimentellen Atomverteilungskurve sich Maxima bemerkbar machen. Daß eine Anordnung, in der die Glucosereste alle parallel zur Filmebene liegen, den Experimentalbefund nicht befriedigend zu decken vermag, wird anhangweise gezeigt. Die Berechnung bezieht sich auf Methyl-, Butyl-, Propyl-, Acetyl- und Nitro-Derivate der Cellulose, bei denen allen drei gleichartige Halos erscheinen.

β-Octamethylcellobiose,



[1]) K. H. Meyer, L. Misch, Helv. chim. Acta **20** (1937) 232. SB V, 165.

β-Hendekamethylcellotriose,



Γ. Ohasi, *The unit cell and space-group of β-octamethylcellobiose and β-hendecamethylcellotriose.* Bull. chem. Soc. Japan **14** (1939) 517—520.

Substanz: Die beiden Cellobiosen sind bereits von Trogus[1]) und Trogus und Heß[2]) untersucht worden, doch kommt der Verfasser vorliegender Arbeit zu anderen Zellausmaßen und anderer Symmetrie, da ihm Einkristalle zur Verfügung stehen. Lange dünne rhombische Prismen, von den Dicken 0,3 mm und 0,1 mm. Die Dichten werden für Octamethylcellobiose zu 1,23, für Hendekamethylcellobiose zu 1,26 bestimmt (Schwebemethode, in K_2CO_3-Lösung).

Röntgenmethoden: Laue-, Schwenk- und Weißenberg-Aufnahmen. Die Laue-Aufnahmen senkrecht zur (100)- und (010)-Fläche, die Schwenk-Aufnahme und die [001]-Achse (= Nadelachse). Weißenberg-Aufnahmen um die *c*-Achse, sowie andere Richtungen. CuK_α-Strahlung.

Zelle: Beide Substanzen besitzen rhombische Zellen mit folgenden Ausmaßen:

	a	*b*	*c*
Octamethylcellobiose	12,0 Å	43,7 Å	4,50 Å
Hendekamethylcellotriose	21,3 Å	34,5 Å	4,50 Å

Das ist anders, als bei den früheren Untersuchungen der genannten Forscher, die monokline Struktur gefunden hatten. Dabei ist die Nadelachse zur *c*-Achse genommen, und als *a*-Achse die Richtung, die senkrecht zu einer ausgeprägten Spaltfläche der *c*-Zone steht. Dies ist eben die (100)-Ebene. — Aus den Dichten errechnet sich $Z = 4$ für beide Körper, was rückwärts $\sigma_x = 1{,}27$ bzw. 1,30 ergibt. Pulveraufnahmen erweisen die Identität der Körper mit den von Trogus und Heß untersuchten.

Raumgruppe: Die Laue-Symmetrie ist D_{2h} — *m m m*, was auch durch die Reflexintensitäten der Weißenberg-Aufnahmen bekräftigt wird. — An Auslöschungen werden (*h* 0 0), (0 *k* 0) und (0 0 *l*) für ungerade Indizes beobachtet. Das führt auf $D_2^4 — P\,2_1\,2_1\,2_1$.

Über die Lage der Molekeln kann gesagt werden, daß sie wenigstens mit der längeren Achse senkrecht zur kristallinen *c*-Achse liegen werden. Doch liegen

[1]) C. Trogus, Naturwiss. **20** (1932) 317. SB II, 871.

[2]) C. Trogus, K. Heß, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1605.

die Ketten nicht parallel, sondern haben eine Neigung zueinander. Dies wird daraus gefolgert, daß keine sichtbare Beziehung zwischen den *a*- und *b*-Ausmaßen beider Substanzen besteht. Bei den Acetylderivaten dieser Substanzen folgerten Leuck und Mark[1]) die Parallellagerung der Molekelketten aus dem Bestehen solcher Beziehungen.

Riesenmoleküle. Zusammenfassende Arbeit:

K. Freudenberg, *Natürliche organische Riesenmoleküle.* Naturwiss. **27** (1939) 17—22.

Der Vortrag[2]) gibt einen Überblick über den Mechanismus der Kondensation kleinerer organischer Einheiten zu Kettenmolekülen. Als Beispiel wird der Aufbau der Polypeptide, der Cellulose, des Kautschuks, des Lignins und des Quebrachogerbstoffes erläutert und der Begriff und die Form der Riesenmoleküle, sowie der Anteil, den die Röntgenographie an ihrer Erforschung hat, besprochen. Den Beschluß bildet eine kurze Darstellung der Verhältnisse beim Keratin, wo die Astburyschen Vorstellungen über die Dehnung bei Haaren und Wolle, die Entspannung und die Überkontraktion dargelegt werden, sowie die daran anschließende Vernetzung der Aminosäuren und Bildung der Proteine in der Cyclolhypothese von Wrinch.

Kautschuk.

1. P. A. Thiessen, W. Kirsch, *Kristallisation von schwach vulkanisiertem Kautschuk durch Druck.* Naturwiss. **27** (1939) 390.

In derselben Weise, wie die Verfasser schon vor kurzem Druckversuche an unvulkansiertem Kautschuk angestellt haben[3]), wird jetzt auch schwach vulkanisierter Kautschuk der gleichen Prüfung unterworfen. Unterhalb +6° C ergeben solche Proben nach 100 Tagen Lagerung ohne jede Druckbeeinflussung Debye-Scherrer-Diagramme. Proben, die bei +7° C während der gleichen Dauer unter 30 at aufbewahrt sind, zeigen gleichfalls Debye-Scherrer-Linien, was ungedrückte Vergleichsproben nicht tun (lediglich Halo). Der Schmelzpunkt der kristallisierten Phase wird zwischen 11° und 13° liegend bestimmt. Bei + 8° C kann solcher Druck noch keine Kristallisation hervorbringen. Stärker vulkanisierter Kautschuk wird auch bei — 2° C und 46 at nicht zur Kristallisation gebracht, ebenso nicht Buna, Oppanol *B* und *C*, sowie Arconal. Vielleicht gelingt dies durch höhere Drucke und niedrigere Temperaturen.

2. E. Sauter, *Über makromolekulare Verbindungen.* 216. *Mitteilung*: *Zur Gitterbestimmung des Kautschuks.* Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 292—293.

In dem ersten Absatz der nur kurzen Arbeit wird Stellung genommen zu den Entgegnungen von Meyer und Mark[4]) gegen frühere Arbeiten Sauters, wobei Aufnahmetechnik und Objektart im Vordergrund stehen.

[1]) G. J. Leuck, H. Mark, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1959. SB III, 744.
[2]) Gehalten auf der 95. Naturforscherversammlung in Stuttgart 1938.
[3]) P. A. Thiessen, W. Kirsch, Naturwiss. **26** (1938) 387. SB VI, 257.
[4]) K. H. Meyer, H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 232; **38** (1938) 395. SB V, 166 bzw. SB VI, 259.

Im Schlußabsatz wird auf die Veröffentlichung von Morss[1]) hingewiesen, der nach seinen Messungen für Kautschuk zwei Zellen angab, eine rhombische und eine monokline (die letztere geht jedoch aus der ersteren hervor), welche beide das Beobachtungsmaterial ziemlich gleich gut decken können. Verfasser weist nun daraufhin, daß die von ihm selbst angegebenen Dimensionen sich mit der Morssschen rhombischen Zelle decken. Diese Abmessungen sind (in Klammern die von Morss):

$a = 12{,}60$ Å (12,4); $b = 8{,}20$ Å (8,15); $c = 8{,}91$ Å (8,9).

Isopren, $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH = CH_2$; **Chloropren,** $CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH = CH_2$;

Butadien, $CH_2 = CH - CH = CH_2$.

C. J. B. Clews, *Structure of rubber.* Rubber Chemistry and Technology **12** (1939) 119—123.

Den Eingang der Arbeit bildet eine zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Arbeiten und deren Ergebnisse das Problem der Struktur des Kautschuks betreffend.

Isopren, Chloropren und Butadien werden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs mit *Cu*-Strahlung untersucht. Verwendet wird die 100 mA-Röntgenröhre mit rotierender Antikathode des Davy-Faraday-Laboratoriums in London[2]).

Butadien gibt ein vorzügliches Liniendiagramm von 34 vermeßbaren Linien, deren d_{Bragg} und Intensität tabellarisch mitgeteilt wird. Die Bezifferung glückt jedoch nicht, da die Symmetrieklasse nicht feststellbar ist.

Isopren gibt eine glasige Masse, von der nur drei amorphe Ringe erhältlich sind, mit den d_{Bragg}: 8,6 Å; 2,4 Å und 2,0 Å. Eine Beziehung zwischen diesen Werten und denen amorphen Kautschuks kann nicht festgestellt werden.

Von Chloropren werden nur drei Linien mit $d = 3{,}28$ Å; 2,57 Å und 2,32 Å erhalten, sowie zwei diffuse Ringe mit 3,24 Å und 11,78 Å.

Cycloltheorie.

1. W. L. Bragg, *Patterson diagramms in crystal analysis.* Nature **143** (1939) 73.
2. J. D. Bernal, *Vector maps and the cyclol hypothesis.* Nature **143** (1939) 74.
3. J. Monteath Robertson, *Vector maps and heavy atoms in crystal analysis and the insulin structure.* Nature **143** (1939) 75.
4. D. P. Riley and J. Fankuchen, *A derived Patterson analysis of the skeleton of the cyclol C_2 molecule.* Nature **143** (1939) 648—649.
5. D. M. Wrinch, *The cyclol theory and the structure of insulin.* Nature **143** (1939) 763—764.
6. J. D. Bernal, J. Fankuchen, D. Riley, *X-ray and the cyclol hypothesis.* Nature **143** (1939) 897.
7. E. H. Neville, *The vector map of the cyclol C_2 molecule.* Nature **143** (1939) 805.

[1]) H. A. Morss, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 237. SB VI, 254.

[2]) Beschreibung: A. Müller and R. E. Clay, The 50-kW X-ray generator at the Davy-Faraday laboratory of the Royal Institution. J. Instr. electr. Engr. **84** (1939) 261—268.

8. I. Langmuir, *The structure of proteins.* Proc. physic. Soc. **51** (1939) 592—612.
9. I. Langmuir and D. Wrinch, *A note on the structure of insulin.* Proc. physic. Soc. **51** (1939) 613—624.
10. M. L. Huggins, *The structure of insulin.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2982.
11. M. L. Huggins, *The structure of proteins.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 755.

Die vorstehend zusammengefaßten Arbeiten verschiedener Forscher sind meist Zuschriften an die Redaktion der Nature und befassen sich alle mit der Verwendung der Patterson-Analyse bei dem Problem der Erforschung der Proteine, insbesondere für die Zwecke der Stützung der Cycloltheorie, wie sie von Wrinch und Langmuir[1]) vorgenommen worden war. Die meisten Arbeiten nehmen mit verschiedenen Begründungen kritisch dagegen Stellung, auch die unter 4. genannten von Riley und Fankuchen, die aus dem C_2-Molekül die zu erwartende Patterson-Basal-Projektion konstruiert. Gegen diese Arbeit wendet sich die Zuschrift 7. von Neville, während Wrinch allen Einwendungen entgegen an den Anschauungen der Cycloltheorie festhält. Dasselbe ist von der unter 9. genannten Arbeit von Langmuir und Wrinch zu sagen. An diese schließt sich eine Diskussion an, an welcher sich J. D. Bernal, F. C. Frank, D. Jordan Lloyd, E. H. Neville und J. M. Robertson beteiligen. Die Veröffentlichung 8. ist ein Gesamtüberblick in Vortragsform über den Inhalt und das Wesen der Cycloltheorie.

12. *Structure of proteins.* Nature **143** (1939) 34—35. I. Langmuir, D. Wrinch, *Nature of the cyclol bond.* Nature **143** (1939) 49—52. — J. D. Bernal, *Structure of proteins.* Nature **143** (1939) 663—667.

Ein Vortragsreferat und ein zusammenfassender Überblick über die Cycloltheorie[2]) einerseits und ein von der Gegenseite stammender Artikel andererseits. In letzterem werden die Probleme der Faden- und Globular-Proteine erneut umrissen, so auch die Frage nach der Bindung der Aminosäurereste und der Existenz von Untereinheiten, u. a. m. (s. d. Referat S. 289).

13. L. Pauling and C. Niemann, *The structure of proteins.* J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1860—1867.

Die Abhandlung richtet sich gegen die Cycloltheorie, indem eine Reihe von Tatsachen gegen diesen Strukturvorschlag der Proteine angeführt, andererseits die zugunsten dieser Anschauung ins Feld geführten als nicht beweiskräftig hingestellt werden. Der erste Punkt der Betrachtung ist die Röntgenanalyse, und zwar die des Insulins, welche von Crowfoot[3]) durchgeführt wurde. Crowfoot gelangte zu der Aussage, daß die Röntgendaten nicht als Beweis für noch gegen die Cyclolstruktur des Insulins gewertet werden können. Wrinch und Langmuir[4]) benutzten jedoch die Crowfootschen Messungen und Patterson-Harker-Diagramme, um einen Beweis für die Cyclolstruktur

[1]) D. M. Wrinch, I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2005; 2247. Nature **142** (1938) 581. Science **88** (1938) 148. SB VI, 267.

[2]) s. SB VI, 261ff.

[3]) D. Crowfoot, Proc. Roy. Soc. London [A] **164** (1938) 580. SB VI, 266.

[4]) D. M. Wrinch, J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2247. SB VI, 267.

des Insulins daraus abzuleiten. Es wird ihnen vorgehalten, daß sie eine Reihe willkürlicher Zusatzannahmen machen, um diesen Schluß ziehen zu können. — Ein zweiter Punkt der Diskussion betrifft thermochemische Berechnungen. Die Energie bei der Formung der Cyclolbindung aus der Polypeptidbindung wird errechnet, mit dem Ergebnis, daß die Cyclolbindung um 27,5 kcal/mol kleiner ist, diese also weniger stabil als die Peptidbindung. Ein gleiches Ergebnis zeitigt die Bilanz von Verbrennungswärmen, wobei allerdings Schätzungen in die Rechnung eingehen.

Weitere Punkte der Ablehnung betreffen Raumbedarfsfragen, so kommen z. B. Wasserstoffatome verschiedener Seitenketten bis auf die Entfernung von 0,67 Å aneinander, während sonst nie kleinere Abstände als 4 Å beobachtet sind. Ferner würde die Bildung neuer *CO*-Gruppen vermehrte Absorption im Ultraviolett-Gebiet verlangen, was nicht beobachtet wird[1]). — Bei der kritischen Durchmusterung der zugunsten der Cyclol-Vorstellung angeführten Beweismittel wird entgegengehalten, daß die errechnete Zahl von 288 Aminosäureresten für die Proteingruppe im Molekulargewichtsbereich zwischen 33600 und 40500 auf Schwierigkeiten stößt. Das Vorkommen von einem erheblichen Prozentsatz von Prolin und Oxyprolin in Insulin, Pepsin, Eieralbumin usw. verhindert eine exakte Ausbildung der C_2-Struktur. Das Auftreten der Faktoren $2^n \times 3^m$ wie z. B. bei der C_2-Struktur mit 288 Aminosäureresten, wird als nicht genügend begründet angesprochen, auch andere Zahlen sind mit der C_2-Struktur verträglich.

Zum Schluß wird eine Schilderung des gegenwärtigen Standes der Proteinforschung gegeben, in welcher der Theorie der gestreckten oder auch ringförmig geschlossenen Polypeptidketten aus mancherlei Gründen, auch biologischen, der Vorzug gegeben wird.

14. D. Wrinch, *The tuberculin protein TBU-Bovine (523)*. Nature **144** (1939) 77.

Das Molekulargewicht des Tuberculin-Proteins TBU-Bovine (523) ist (von anderen Forschern) zu $\sim$ 10000 bestimmt worden. Im Anschluß an den Ausbau der Cycloltheorie[2]) wird vermutet, daß dieses Molekül der Struktur des C_1-Moleküls der Theorie entspricht. Eine räumliche Abbildung ist beigegeben.

Proteine.

J. D. Bernal, *Structure of proteins*. Proc. Roy. Inst. Great Britain **30** (1939) 541—557.

Zusammenfassender Vortrag über den derzeitigen Stand der Proteinforschung.

Der Verfasser ist ein Gegner der von Langmuir-Wrinch entworfenen. Cycloltheorie[3]) für die Struktur der Proteine. Er betrachtet das Problem als weitgehend ungelöst und zeigt die Schwächen der Cycloltheorie und die Experimentaltatsachen, über die sie nicht befriedigend Rechenschaft zu geben vermag, in diesem Vortrag auf. Formal lassen sich die Probleme in folgenden Fragen formulieren:

---

[1]) T. Haurovitz and T. Astrup. Nature **143** (1939) 118.

[2]) D. M. Wrinch, Philos. Mag. **26** (1938) 313. SB VI, 261.

[3]) s. SB VI, 261.

a) Welcher Art ist die Bindung zwischen den Aminosäureresten?

b) Erstreckt sich diese Bindung durch das Molekül als Ganzes oder nur durch Teile davon, d. h. wird das Molekül durch Hauptvalenzbindungen aufgebaut, oder besteht es aus Untereinheiten, die ihrerseits auf andere Weise zusammengehalten werden?

c) Welches ist im letzteren Falle die Bindungsart zwischen diesen Untereinheiten?

Ob solche Untereinheiten bestehen, ist nicht leicht zu entscheiden. Die Ultrazentrifuge-Messungen Svedbergs zeigen zwar an, daß die Molekulargewichte Vielfache einer hypothetischen Einheit sind. Aber wie groß diese ist, ist zweifelhaft, nachdem es gelungen ist, kleinere Einheiten von 17000 und sogar 10000 aufzufinden, als 35000, was anfänglich für die kleinste Molekulargewichtseinheit angesehen worden war. Aus röntgenographischen Messungen ist die Herleitung deswegen schwierig, weil die Anzahl der Molekeln pro Zelle und der Wassergehalt schwer anzugeben ist. Mit Sicherheit kann die Zahl der Molekeln als klein angenommen werden, 2 oder 4 oder 8.

Die Frage nach den Bindungsarten steht mit im Vordergrund. Sie spitzt sich — im Zusammenhang mit der in der Cycloltheorie vorgeschlagenen Bindung — auf die Frage zu, ob ein Aminosäurerest mit vier oder nur mit zwei anderen verknüpft werden kann. Dem stehen chemische Bedenken entgegen.

Für die Bindung der Untereinheiten, denen offenbar der Vorzug gegeben wird, will der Verfasser Schwefelbindungen heranziehen. Sie wären imstande, die physikalisch und chemisch nachweisbare Festigkeit des Molekülaufbaus auch aus Untereinheiten zu erklären.

Gegen das Bestehen eines Netzwerkes können röntgenographische Bedenken erhoben werden. Zunächst ist von Astbury gezeigt[1]), daß denaturierte Globularproteine — Bernal wünscht diese Bezeichnung besser durch Korpuskularproteine zu ersetzen — durchaus ein Röntgenbild, das dem der Faserproteine gleich ist, ergeben. In diesen stechen die Periodizitäten von 3,5 Å, 4,5 Å und 10 Å hervor. Nun ist die Veränderung, die das Molekül bei der Denaturierung erleidet, nicht sehr groß, wie aus Pulveraufnahmen und anderen Beobachtungen hervorgeht, obwohl die Löslichkeit und die Kristallisationsfähigkeit, welche die Korpuskularproteine vor den Faserproteinen auszeichnet, dabei verloren geht. Das Netzwerk der Cycloltheorie vermag aber eine Periodizität von 10 Å nicht aufzuzeigen.

Auch Bernal bezeichnet die äußere Form der Korpuskularproteine als kugelig. Ihr Durchmesser liegt zwischen 30 und 100 Å, die Oberfläche ist mit hydrophilen Gruppen bedeckt, und in Lösung sind die Molekeln von einer Ionenatmosphäre umgeben. Offenbar wird dem Strukturaufbau aus Polypeptidketten — statt eines Netzwerkes — der Vorzug gegeben. Es wird postuliert, daß die vorausgesetzten Untereinheiten aus geschlossenen Polypeptidringen bestehen. Die Bindung solcher Ringe durch Keto- und Aminogruppen ist zu verstehen, doch kann eine große Anzahl solcher Modelle entworfen werden, die Art der Faltung ist vorläufig noch unklar.

Die gegenwärtigen röntgenographischen Kenntnisse reichen nicht aus, um zu einer Strukturerklärung für die Proteine zu gelangen. Auch nicht bei der

[1]) W. T. Astbury, J. chem. Soc. London **1935**, 846.

einzigen Substanz, die mit Sicherheit nur ein Molekül in der Zelle enthält, dem Insulin, können die Röntgenaufnahmen bis zur vollständigen Erforschung führen. Die von Crowfoot[1]) ausgeführten Patterson-Analysen können nicht zu einer fourieranalytischen Bestimmung der Verteilung der streuenden Materie weitergetrieben werden. Hypothetische Anordnungen, denen die Patterson-Projektionen von Crowfoot nicht widersprechen, können mehrere gemacht werden. Doch sind sie nicht bündig.

Insulin.

D. Crowfoot, D. Riley, *X-ray measurements on wet insulin crystals.* Nature **144** (1939) 1011—1012.

Drei verschiedene Insulinkristalle werden in ihrer Mutterlauge durchstrahlt. Diese besteht aus Natrium-Kalium-Phosphatlösung. Die Dichte wird in Natriumbiphosphat- und Natriumcitrat-Lösung (von $pH = 4{,}5$ bzw. 5,7) zu 1,276 bis 1,283 bestimmt, gegenüber der Dichte 1,315 von trockenen Insulinkristallen[2]).

Für die Gitterausmaße der hexagonalen Zelle wird gefunden: $a = 83{,}0$ Å; $c = 34{,}0$ Å (auf 0,5% genau), gegenüber: $a = 74{,}8$ Å; $c = 30{,}9$ Å des trockenen Kristalles[2]). Für die zugehörige rhomboedrische Zelle ergibt das: $a_{rh} = 49{,}4$ Å; $\alpha = 114° 16'$ (gegen $a_{rh} = 44{,}4$ Å; $\alpha = 114° 28'$). Der feuchte Kristall zeigt Reflexe bis hinab zu einem $d = 2{,}4$ Å, während der trockene nur solche bis zu 7 Å ergab, was beim feuchten eine Ordnung bis herab zu atomaren Dimensionen anzeigt. — Mit der Dichte 1,28 und der Annahme eines Molekulargewichtes von 37600 für den trockenen Kristall errechnet sich für den feuchten 52000 und Wassergehalt von 14800 = 28% des Ganzen. Diese Zahlen sind deswegen nicht ganz zuverlässig, weil zweifellos Ionen und Molekeln der umgebenden Flüssigkeit in den Insulinkristall eingedrungen sind.

Eine vorläufige Patterson-Projektion auf (0001) zeigt, daß die Molekeln des feuchten Kristalls ihre Orientierung zueinander verändert haben. Das Gitter ist aufgeweitet und es wird, im Vergleich mit den Patterson-Projektionen, für den trockenen und feuchten Kristall mit einer engsten und einer erweiterten Kugelpackung ein Bild entworfen, wobei in dem letzteren an symmetrischen Stellen [0 $\frac{1}{3}$; 0 $\frac{2}{3}$ usw.] Raum für die Feuchtigkeitsmolekeln gelassen ist. Es wird darauf hingewiesen, daß der (3 3 $\bar{6}$ 0)-Reflex in Übereinstimmung mit dem entworfenen Bilde und im Gegensatz zu anderen Reflexen gegen die Feuchtigkeit besonders empfindlich ist, er verschwindet für den Kristall in der Mutterlauge.

Kollagen.

J. H. Highberger, H. J. Kersten, *Similarity of the X-ray patterns of tanned and mechanically deformed collagen fibres.* Nature **143** (1939) 1067.

Kollagen, gewonnen aus Rinderhaut und der Achillessehne des Rindes wird starker mechanischer Behandlung unterworfen: Pressung, Walzung, Zerkleinerung, abermalige Pressung. Das Röntgenbild der so behandelten Substanz zeigt

---

[1]) D. Crowfoot, Proc. Roy. Soc. London (A) **164** (1938) 580. SB VI, 266.

[2]) D. Crowfoot, Proc. Roy. Soc. London (A) **164** (1938) 580. SB VI, 266. — Daselbst wird der Rhomboederwinkel mit 114° 48′ angegeben.

alsdann die gleichen Veränderungen gegenüber dem Ausgangsmaterial, welche eine Gerbung hervorruft[1]). Diese Veränderungen bestehen in der Verbreiterung des inneren scharfen Ringes, Ausdehnung des Halos bis zur mittleren Schwärzung, Unscharfwerden seines Randes. Der äußere Ring verliert an Intensität und verschwindet gelegentlich ganz. — Der Umfang des Effekts hängt von der Größe der Molekeln des Gerbungsmittels ab, er ist z. B. größer bei natürlichen Tanninen und basischen Chromsalzen, kleiner bei Formaldehyd und synthetischen Tanninen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die primäre Wirkung beider Behandlungsarten auf das Protein die gleiche ist.

Irisin.

J. R. Katz and C. S. Fuller, *The changes in the X-ray pattern of the polyfructosan Irisin on drying.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 493—496.

Von Irisin, einem Polyfructosan, wird gezeigt, daß sich die Interferenzen der feuchten, lufttrockenen und künstlich getrockneten Substanz sowohl hinsichtlich der Lage als auch hinsichtlich der Intensität unterscheiden. Das Wasser befindet sich, wie bei dem Polysaccharid Inulin[2]), teils zwischen den Kristalliten, teils im Gitter selbst. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben (d_{Bragg} in Å):

Ring Nr.	feucht	lufttrocken (15% H_2O)	Über P_2O_5 bei 100° getrocknet
1	8,78 (schw.)	8,49 (schw.)	8,60 (m.)
2	6,08 (m.)	6,02 (m.)	5,92 (s. st.)
3	4,60 (st.)	4,56 (st.)	4,57 (s. st.)
4	3,97 (schw.)	3,93 (schw.)	3,92 (m.)
5	3,49 (schw.)	3,46 (schw.)	—
6	2,97 (schw.)	2,96 (schw.)	—
7	2,73 (schw.)	2,64 (schw.)	—
8	— (s. schw.)	2,31 (s. schw.)	—
9	— (s. schw.)	2,10 (s. schw.)	—

[1]) D. Jordan Lloyd, J. Int. Soc. Leather Trades Chemists **19** (1935) 345. — J. H. Highberger, H. J. Kersten, Amer. Leather Chem. Assoc. **33** (1938) 16, 289.

[2]) J. R. Katz, J. C. Derksen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50** (1931) 102. — s. a. SB II, 872.

A. Autorenverzeichnis.

Aavakivi, R.; Perlitz, H. 197.
Agafonova, T. N.; Isküll, E. W. 134.
Albrecht, G.; Corey, R. B. 248.
Andreß, K. R.; Saffe, O. 115.
Anspach, H. 140.
Arreghini, E.; Rollier, M. A. 113, 155.
Aurivillius, B.; Sillén, L. G. 104, 106.

Backer, H. J.; Klasens, A. H. 233.
Badenhuizen, N. P.; Meyer, K. H.; Misch, L. 278.
Bannister, F. A. 176.
Bannister, F. A.; Hey, M. H. 108.
Bannister, F. A.; Pabst, A.; Vaux, G. 157.
Bannister, F. A.; Vaux, G. 156.
Barth, T. F. W. 133.
Bassière, M. 97.
Bauer, A. 87, 162.
Bauer, S. H.; Beach, J. Y.; Simons, J. H. 66.
Beach, J. Y.; Bauer, S. H.; Simons, J. H. 66.
Beach, J. Y.; Palmer, K. J. 241.
Beach, J. Y.; Stevenson, D. P. 242.
Beach, J. Y.; Turkevich, A. 130, 241, 243.
ter Berg, J. 235.
Berman, H.; Wolfe, C. W. 123.
Bernal, J. D. 287, 288, 289.
Bernal, J. D.; Fankuchen, J.; Riley, D. P. 287.
Berry, L. G. 158.
Beukers, M. C. F. 67.
Biltz, W.; Ehrhorn, H.-J. 91.
Biltz, W.; Heimbrecht, M. 113.
Biltz, W.; Köcher, A. 75.
Biscoe, J.; Robinson, C. S.; Warren, B. E. 161.
Blayden, H. E.; Riley, H. L.; Taylor, A. 59.
Böhm, B.; Klemm, W. 202.
Bommer, H. 58, 65, 100.
Boochs, H. 48, 69.
Borelius, G. 184.
Boyd, R. N.; Wakeham, R. R. 56.
Bradley, W. F. 176.
Bradley, A. J.; Goldschmidt, H. J. 192.
Bradley, A. J.; Seager, G. C. 196.
Brager, A. 79.
Bragg, W. L. 287.
Brasseur, H.; de Rassenfosse, A. 118, 119.
Brauer, G. 100.
Brill, R.; Grimm, H. G.; Hermann, C.; Peters, Cl. 54, 58, 68, 244.
Brill, R.; Hermann, C.; Peters, Cl. 86, 253.
Brindley, G. W. 62.
Brindley, G. W.; Ridley, P. 53, 56.
Brockway, L. O.; Robertson, J. M. 264.
Brück, L. 49.
Buerger, M. J. 122.
Buerger, N. W. 91.
Bunn, C. W. 246.
Burnham, H. D.; Stevenson, D. P.; Schomaker, V. 245.
Burns, B. D.; Owen, E. A. 46, 189.
Büssem, W.; Tscheischwili, L.; Weyl, W. 175.

Calvet, J.; Guinier, A.; Jacquet, P.; Silberstein, A. 202.
Calvet, J.; Jacquet, P.; Guinier, A. 195.
Cesoni, G.; Rollier, M. A. 156.
Chao, S. H.; Smare, D. L.; Taylor, W. H. 177.
Charlesby, A.; Finch, G. J.; Wilman, H. 270.
Chaudron, G.; Lacombe, P. 204, 205.
Chorgade, S. L. 265, 266.
Chudoba, K. F.; Mackowsky, M.-Th. 74.
Clark, G. L.; Tyler, W. P. 71.
Clews, C. J. B. 287.
Cochrane, W. 50.
Coghi, L.; Ferrari, A. 152.
Collet, A. 83.
Corey, R. B.; Albrecht, G. 248.
Cox, E. G.; Jeffrey, G. A. 272.
Cramer, H. 184.
Croatto, U.; Zintl, E. 88.
Crowfoot, D.; Riley, D. 291.

Das, S. R.; Ghosh, K. 63.
Das, S. R.; Das Gupta, K. 64, 65.
Das Gupta, K.; Das, S. R. 64, 65.
Dhar, J. 267.
Dierdorp, S.; MacGillavry, C. H.; Nijveld, H.; Karsten, J. 115.
Dihlström, K.; Westgren, A. 126.
Dobiński, S. 46.
Döll, W.; Klemm, W. 80.

Ehrhorn, H.-J.; Biltz, W. 91.
Ehrlich, P. 87.
Ewens, R. V. G.; Lister, M. W. 130, 131.
Ewens, R. V. G.; Powell, H. M. 131.

Fankuchen, J.; Bernal, J. D.; Riley, D. P. 287.
Fankuchen, J.; Riley, D. P. 287.
Fast, J. D. 211.
Favejee, J. Ch. L. 166.
Feitknecht, W. 83.
Ferrari, A.; Coghi, L. 152.
Ferrari, A.; Nanni, O. 149.
Finch, G. J.; Charlesby, A.; Wilman, H. 270.

Fordham, S.; Khalsa, R. G. 47, 72.
Freudenberg, K. 286.
Frondel, C. 109.
Frosch, C. J.; Fuller, C. S. 255, 257.
Fuller, C. S.; Frosch, C. J. 255, 257.
Fuller, C. S.; Katz, J. R. 292.
Fuller, M. L. 55.

Gamertsfelder, C. 63, 65.
Germer, L. H. 52, 70, 81, 109.
Germer, L. H.; Haworth, F. E. 185.
Ghosh, K.; Das, S. R. 63.
Glemser, O. 90.
Glemser, O.; Gwinner, E. 104.
v. Gliszczynski, S. 142.
Glock, G. E.; Thewlis, J.; Murray, M. M. 146.
Goche, O.; Wilman, H. 51.
Götze, F.; Halla, F.; Weil, R. 198.
Goldschmidt, H. J.; Bradley, A. J. 192.
Goldsztaub, St. 125.
Gorter, E. W.; Ketelaar, J. A. A. 92.
Grieve, J.; White, J. 72.
Grimm, H. G.; Brill, R.; Hermann, C.; Peters, Cl. 54, 58, 68, 244.
Grube, G.; Kubaschewski, O.; Zwiauer, K. 89, 190.
Grube, G.; Oestreicher, E.; Winkler, O. 186.
Grube, G.; Winkler, O. 191.
Günther, P.; Holm, K.; Strunz, H. 65.
Guillaud, Ch.; Hocart, R. 210.
Guinier, A.; Calvet, J.; Jacquet, P. 195.
Guinier, A.; Calvet, J.; Jacquet, P.; Silberstein, A. 205.
Guthrie, J. C.; Owen, E. A.; Rogers, J. 196.
Gwinner, E.; Glemser, O. 104.

Hägele, G. 150.
Hägele, G.; Machatschki, F. 145, 146.
Hahn, H.; Juza, R. 111.
Halla, F.; Montignie, E. 210.
Halla, F.; Weil, R. 110.
Halla, F.; Weil, R.; Götze, F. 198.
Hallimond, A. F. 176.
Halmöy, E.; Hassel, O. 261.
Haraldsen, H. 73, 99.
t'Hart, W. H.; Ketelaar, J. A. A.; Moerel, M.; Polder, D. 77.
Harvey, C. O. 176.
Harvey, G. G. 249.
Hassel, O.; Halmöy, E. 261.
Haul, R.; Schoon, Th. 102, 103.
Haworth, F. E.; Germer, L. H. 185.
Heimbrecht, M.; Biltz, W. 113.
Heimburg, M.; Wiechmann, F. 94.
Helmholz, L. 135.
Helmholz, L.; Rogers, M. T. 132.
Helms, A.; Klemm, W. 84, 85.
Hendricks, St. B. 166, 167, 168.
Henglein, E.; Nowotny, H. 237.
Heritsch, H. 143.
Heritsch, H.; Machatschki, F. 134.
Hermann, C.; Brill, R.; Grimm, H. G.; Peters, Cl. 54, 58, 68, 244.
Hermann, C.; Brill, R.; Peters, Cl. 86, 253.
Heß, K.; Philippoff, W.; Kiessig, H. 258.
Heß, K.; Sobue, H.; Kiessig, H. 281.
Hey, M. H.; Bannister, F. A. 108.
Hey, M. H.; Sandell, E. B.; McConnell, D. 147.
Highberger, J. H.; Kersten, H. J. 291.
Hiller, J.-E. 124, 157.
Hoard, J. L. 159.
Hoard, J. L.; Nordsieck, H. H. 132.
Hoard, J. L.; Vincent, W. B. 154.
Hocart, R.; Guillaud, Ch. 210.
Hocart, R.; Weil, R. 123.
Holm, K.; Günther, P.; Strunz, H. 65.
Hoschek, H.; Klemm, W. 76.
Huggins, M. L. 288.
Hultgren, R. 188.
Hultgren, R.; Tarnopol, L. 186.
Hultgren, R.; Zapffe, C. A. 188, 191.
Hume-Rothery, W.; Raynor, G. V. 54.
Huse, G.; Powell, H. M. 265.
Hutton, C. O. 175.

Isküll, E. W.; Agafonova, T. N. 134.
Ito, T. 163.
Ito, T.; Sawada, H. 89.

Jacquet, P.; Calvet, J.; Guinier, A. 195.
Jacquet, P.; Calvet, J.; Guinier, A.; Silberstein, A. 205.
Jarell, O. W.; Palache, Ch. 136.
Jefferson, M. E. 168.
Jeffrey, G. A.; Cox, E. G. 272.
Johansson, A. 237.
Jones, F. W.; Sykes, C. 187.
Juza, R.; Hahn, H. 111.

Kakinoki, J. 284.
Kamermans, M. A. 82.
Karsten, J.; Mac Gillavry, C. H.; Nijveld, H.; Dierdorp, S. 115.
Katz, J. R.; Fuller, C. S. 292.
Kersten, H. J.; Highberger, J. H. 291.
Ketelaar, J. A. A.; Gorter, E. W. 92.
Ketelaar, J. A. A.; t'Hart, W. H.; Moerel, M.; Polder, D. 77.
Ketelaar, J. A. A.; de Vries, T. A. 128.
Ketelaar, J. A. A.; Wegerif, E. 136.
Ketelaar, J. A. A.; Zwartsenberg, J. W. 129.
Khalsa, R. G.; Fordham, S. 47, 72.
Kiessig, H. 274.

Kiessig, H.; Heß, K.; Philippoff, W. 258.
Kiessig, H.; Heß, K.; Sobue, H. 281.
Kiessig, H.; Philippoff, W. 259.
Kirsch, W.; Thiessen, P. A. 286.
Klasens, A. H.; Backer H. J. 233.
Klement, R. 145, 147.
Klemm, W.; Böhm, B. 262.
Klemm, W.; Döll, W. 80.
Klemm, W.; Helms, A. 84, 85.
Klemm, W.; Hoschek, H. 76.
Klemm, W.; Senff, H. 77, 79.
Klemm, W.; Stöhr, H. 212.
Klemm, W.; Teichert, W. 71, 77.
Köcher, A.; Biltz, W. 72.
Koern, V. 210.
Kohlhaas, R.; Lüttringhaus, A. 271.
Kohlhaas, R.; Stüber, C. 248.
Kraus, O. 148, 149, 178.
Kraus, O.; Mußgnug, F. 144.
Kröger, F. A. 75.
Kubaschewski, O.; Grube, G.; Zwiauer, K. 89, 190.
Kubo, T. 279, 280.
Kutznetzov, V. G.; Makarov, E. S. 206.

Lacombe, P.; Chaudron, G. 204, 205.
de Lange, J. J.; Robertson, J. M.; Woodward, J. 268.
Lange, P. W. 110.
Langmuir, I. 288.
Langmuir, I.; Wrinch, D. 288.
Lauro, C. 139.
Laves, F. 183.
Laves, F.; Wallbaum, H. J. 95, 98.
Le Clerc, G.; Michel, A. 48.
Leech, P.; Sykes, C. 190.
Lister, M. W.; Ewens, R. V. G. 130, 131.
Lister, M. W.; Sutton, L. E. 232, 244.
Lonsdale, K.; Smith, H. 260.
Lüttringhaus, A.; Kohlhaas, R. 271.
LuValle, J. E.; Schomaker, V. 250.
LuValle, J. E.; Stevenson, D. P.; Schomaker, V. 249.

Machatschki, F.; Hägele, G. 145, 146.
Machatschki, F.; Heritsch, H. 134.
Mackowsky, M.-Th.; Chudowa, K. F. 74.
Makarov, E. S.; Kutznetzov, V. G. 206.
Masing, G. 183.
McConnell, D. 143.
McConnell, D.; Sandell, E. B.; Hey, M. H. 147.
MacGillavry, C. H.; Nijveld, H.; Dierdorp, S.; Karsten, J. 115.
MacGillavry, C. H.; Verweel, H. J. 254.
Maxwell, L. R.; Mosley, V. M. 64, 69, 70.
Meisel, K. 57, 112.
Mellor, D. P. 90, 152, 231.
Menzer, G. 57.
Meyer, K. H.; Misch, L.; Badenhuizen, N. P. 278.
Michel, A.; Le Clerc, G. 48.
Misch, L.; Meyer, K. H.; Badenhuizen, N. P. 278.
Moeller, K. 199.
Moerel, M.; Ketelaar, J. A. A.; t'Hart, W. H.; Polder, D. 77.
Mohrnheim, A.; Nowotny, H. 203.
Molière, K.; Thiessen, P. A. 74.
Montignie, E.; Halla, J. 210.
Mooney, R. C. L. 231.
Morawietz, W.; Zintl, E. 153.
Mosley, V. M.; Maxwell, L. R. 64, 69, 70.
Müller, A.; Schallamach, A. 238.
Murray, G. E.; Warren, B. E. 262.
Murray, M. M.; Thewlis, J.; Glock, G. E. 146.
Mußgnug, F.; Kraus, O. 144.

Nanni, O.; Ferrari, A. 149.
Nelson, H. R. 55.
Neuhaus, A. 269.
Neville, E. H. 287.
Niemann, C.; Pauling, L. 288.
Nijveld, H.; MacGillavry, C. H.; Dierdorp, S.; Karsten, J. 115.
Nordsieck, H. H.; Hoard, J. L. 132.
Nowacki, W. 96.
Nowotny, H.; Henglein, E. 237.
Nowotny, H.; Mohrnheim, A. 203.
Nowotny, H.; Wesenberg, H. 203.
Nowotny, H.; Winkels, A. 202.

Ödmann, O.; Ramdohr, P. 124.
Oestreicher, E.; Grube, G.; Winkler, O. 186.
Ohasi, T. 285.
Osawa, A.; Shibata, N. 207, 209.
Owen, E. A.; Burns, B. D. 46, 189.
Owen, E. A.; Roberts, E. W. 199, 201.
Owen, E. A.; Rogers, J.; Guthrie, J. C. 196.
Owen, E. A.; Sully, A. H. 189.

Pabst, A. 127.
Pabst, A.; Bannister, F. A.; Vaux, G. 157.
Palache, Ch. 137, 138.
Palache, Ch.; Jarell, O. N. 136.
Palache, Ch.; Richmond, W. E. 141.
Palmer, K. J.; Beach, J. Y. 241.
Palmer, K. J.; Pauling, L.; Springall, H. D. 240.
Parrish, W. 141.
Pauling, L.; Niemann, C. 288.
Pauling, L.; Palmer, K. J.; Springall, H. D. 240.
Pauling, L.; Shomaker, V. 270.
Peacock, M. A. 94, 95.
Pepinsky, R. 70.
Perlitz, H.; Aavakivi, R. 197.

Person, H.; Plötze, E. 280.
Peters, Cl.; Brill, R.; Grimm, H. G.; Hermann, C. 54, 58, 68, 244.
Peters, Cl.; Brill, R.; Hermann, C. 86, 253.
Philippoff, W.; Heß, K.; Kiessig, H. 258.
Philippoff, W.; Kiessig, H. 259.
Phillips, R. F.; Powell, H. M. 232.
Pirenne, M. H. 117.
Plessing, E. 45, 46.
Plötze, E.; Person, H. 280.
Polder, D.; Ketelaar, J. A. A.; t'Hart, W. H.; Moerel, M. 77.
Powell, H. M.; Ewens, R. V. G. 131.
Powell, H. M.; Huse, G. 265.
Powell, H. M.; Phillips, R. F. 232.

Ramdohr, P.; Ödmann, O. 124.
Ramsdell, L. S. 91, 136.
de Rassenfosse, A.; Brasseur, H. 119.
Raynor, G. V.; Hume-Rothery, W. 54.
Richmond, W. E. 136.
Richmond, W. E.; Palache, Ch. 141.
Ridley, P.; Brindley, G. W. 53, 56.
Rigamonti, R. 155.
Riley, D. P.; Bernal, J. D.; Fankuchen, J. 287.
Riley, D.; Crawfoot, D. 291.
Riley, H. L.; Blayden, H. E.; Taylor, A. 59.
Riley, D. P.; Fankuchen, J. 287.
Roberts, E. W.; Owen, E. A. 199, 201.
Robertson, J. M. 267, 287.
Robertson, J. M.; Brockway, L. O. 264.
Robertson, J. M.; de Lange, J. J.; Woodward, J. 268.
Robertson, J. M.; Ubbelohde, A. R. 69, 134, 250.
Robinson, C. S.; Biscoe, J.; Warren, B. E. 161.
Rogers, J.; Owen, E. A.; Guthrie, J. C. 196.
Rogers, M. T.; Helmholz, L. 132.
Rogge, G.; Thilo, E. 164.
Rogowski, F. 263.
Rollier, M. A.; Arreghini, E. 113, 155.
Rollier, M. A.; Cesoni, G. 156.
Rüdorff, W. 60.
Russell, A. 108.
Russell, H.; Stevenson, D. P. 114, 119.

Saffe, O.; Andreß, K. R. 115.
Sandell, E. B.; Hey, M. H.; McConnell, D. 147.
Saner, W. R.; Sisson, W. A. 280.
Sanero, E.; Venturello, G. 235.
Sauter, E. 276, 286.
Sawada, H.; Ito, T. 89.
Schallamach, A. 238.
Schallamach, A.; Müller, A. 238.
Schomaker, V.; Lu Valle, J. E. 250.
Schomaker, V.; Pauling, L. 270.
Schomaker, V.; Stevenson, D. P. 243.
Schomaker, V.; Stevenson, D. P.; Burnham, H. D. 245.
Schomaker, V.; Stevenson, D. P.; Lu Valle, J. E. 249.
Schoon, Th. 247.
Schoon, Th.; Haul, R. 102, 103.
Seager, G. C.; Bradley, A. J. 196.
Senff, H.; Klemm, W. 77, 79.
Sevastianov, N. G.; Zhdanov, G. S. 118.
Shibata, N.; Osawa, A. 207, 209.
Shishacow, N. A.; Toropow, N. A. 85.
Sidhu, S. S. 263.
Silberstein, A. 114.
Silberstein, A.; Calvet, J.; Guinier, A.; Jacquet, P. 205.
Sillén, L. G. 159.
Sillén, L. G.; Aurivillius, B. 104, 106.
Simons, J. H.; Bauer, S. H.; Beach, J. Y. 66.
Sisson, W. A.; Saner, W. R. 280.
Smare, D. L.; Chao, S. H.; Taylor, W. H. 177.
Smith, H.; Lonsdale, K. 260.
Sobue, H. 283.
Sobue, H.; Kiessig, H.; Heß, K. 281.
Springall, H. D.; Pauling, L.; Palmer, K. J. 240.
Stauff, J. 259, 260.
Stevenson, D. P., Beach, J. S. 242.
Stevenson, D. P.; Burnham, H. D.; Schomaker, V. 245.
Stevenson, D. P.; Lu Valle, J. E.; Schomaker, V., 249.
Stevenson, D. P.; Russel, H. 114, 119.
Stevenson, D. P.; Schomaker, V. 243.
Stöhr, H. 63.
Stöhr, H.; Klemm, W. 212.
Stosick, A. J. 124, 240.
Strunz, H. 142, 147, 151.
Strunz, H.; Günther, P.; Holm, K. 65.
Strunz, H.; v. Sztrókay, K. 143.
Stüber, C.; Kohlhaas, R. 248.
Sully, A. H.; Owen, E. A. 189.
Sutton, L. E.; Lister, M. W. 232, 244.
Sykes, C.; Jones, F. W. 187.
Sykes, C.; Leech, P. 190.
v. Sztrókay, K.; Strunz, H. 143.

Tarnopol, L.; Hultgreen, R. 186.
Taylor, A.; Blayden, H. E.; Riley, H. L. 59.
Taylor, W. H.; Chao, S. H.; Smare, D. L. 177.
Taylor, W. H.; Waymouth, C.; Thornley, P. C. 177.
Teichert, W.; Klemm, W. 71, 77.
Thewlis, J.; Glock, G. E.; Murray, M. M. 146.

Thiessen, P. A.; Kirsch, W. 286.
Thiessen, P. A.; Molière, K. 74.
Thilo, E. 164.
Thilo, E.; Rogge, G. 164.
Thornley, P. C.; Waymouth, C.; Taylor, W. H. 177.
Toropow, N. A.; Shishacow, N. A. 85.
Trzebiatowski, W. 212.
Tscheischwili, L.; Büssem, W.; Weyl, W. 175.
Turkevich, A.; Beach, J. Y. 130, 241, 243.
Tylor, W. P.; Clark, G. L. 71.

Ubbelohde, A. R.; Robertson, J. M. 69, 134, 250.
Udgård, A.; Zintl, E. 67, 81, 82.
Uyeda, R. 97.

Vaux, G.; Bannister, F. A. 156.
Vaux, G.; Bannister, F. A.; Pabst, A. 157.
Venturello, G. 133.
Venturello, G.; Sanero, E. 235.
Verweel, H. J.; Mac Gillavry, C. H. 241.
Vincent, W. B.; Hoard, J. L. 154.

de Vries, T. A.; Ketelaar, J. A. A. 128.

Wakeham, R. R.; Boyd, R. N. 56.
Wallbaum, H. J. 98.
Wallbaum, H. J.; Laves, F. 95, 98.
Wallbaum, H. J.; Witte, H. 211.
Warren, B. E.; Biscoe, J.; Robinson, C. S. 161.
Warren, B. E.; Murray, G. E. 262.
Was, D. A. 49.
Waymouth, C.; Thornley, P. C.; Taylor, W. H. 177.
Wegerif, E.; Ketelaar, J. A. A. 136.
Weil, R.; Götze, F.; Halla, F. 198.
Weil, R.; Halla, F. 110.
Weil, R.; Hocart, R. 123.
Weinert, G. 139.
Werker, W. 154.
Wesenberg, H.; Nowotny, H. 203.
Westgren, A.; Dihlström, K. 126.
Weyl, W.; Tscheischwili, L.; Büssem, W. 175.
White, J.; Grieve, J. 72.
Wiebenga, E. H. 241.
Wiechmann, F.; Heimburg, M. 94.
Wilman, H.; Charlesby, A.; Finch, G. J. 270.
Wilman, H.; Goche, O. 51.
Winkels, A.; Nowotny, H. 202.
Winkler, O.; Grube, G. 191.
Winkler, O.; Grube, G.; Oestreicher, E. 186.
Witte, H. 210.
Witte, H.; Wallbaum, H. J. 211.
Wolbank, F. 206.
Wolfe, C. W.; Berman, H. 123.
Wood, W. A. 53.
Woodward, J.; de Lange, J. J.; Robertson, J. M. 268.
Wretblad, P. E. 211.
Wrinch, D. 287, 289.
Wrinch, D.; Langmuir, I. 288.

Zapffe, C. A.; Hultgren, R. 188, 191.
Zedlitz, O. 119.
Zhdanov, G. S.; Sevastianov, N. G. 118.
Zintl, E. 184.
Zintl, E.; Croatto, N. 88.
Zintl, E.; Morawietz, W. 153.
Zintl, E.; Udgård, A. 67, 81, 82.
Zwartsenberg, J. W.; Ketelaar, J. A. A. 129.
Zwiauer, K.; Grube, G.; Kubaschewski, O. 89, 190.

B. Substanzverzeichnis[1]).

Acetaldehyd 245 (g).
Acetonitril 240 (g).
Adelit 150, 151.
Äthylalkohol 249 (fl).
Äthylbromid 242 (g).
Äthylchlorid 242 (g).
Akanthit 91.
Albit 178.
Alkalihalogenide 69.
Alkalihydrogenselenide 4, 78.
Alkalihydrogensulfide 78.
Alkalimetalle 202.
Alkalitetroxyde 7, 84.
Aluminium 49, 52.
Aluminiumoxyd 85.
Alurgit 172.
Amblygonit 142.
Ammoniumcadmiumchlorid 19 ($E2_4$-Typ), 115.
Ammoniumhexafluorogermanat 36, 154.
Anorthit 178.
Anthophyllit 164.
Anthracen 270.
Antimon(III)-oxyd 109.
Antimonsäure 126.
Antimontetroxyd 15, 126.
Antlerit 138.
Apatitminerale 145, 147.
Aramayoit 123.
Aräoxen 151.
Artinit 134.
Attapulgit 176.
Austinit 151.
Awarnit 189.
cis-Azobenzol 267.
trans-Azobenzol 268.

Bariumbromid 8, 80.
Bariumchlorid 8, 80.
Bariumhexanitrocobaltat (III) 152.
Bariumjodid 8, 80.

[1]) (g) bedeutet: gasförmig; (fl): flüssig.

Basische Nickelbromide 83.
Basische Nickelchloride 83.
Bavalit 176.
Benzol 262, 270 (g).
Bernsteinsäure 223 (O 4_{13}-Typ), 254.
Beryllium 52.
Berylliumcarbonat 133.
Bindheimit 24.
Biotit 170, 171, 172, 174.
Bleibromid 8, 80.
Bleichlorid 8, 80.
Bleihexanitrocobaltat (III) 152.
Blei(II)-oxyd 81.
Bleioxydhydrat 71.
Bor, „kristallisiert" 110.
Bor-Kieselsäureglas 161.
Borwolframsäure 148.
Britholith 146.
Brochantit 138.
Bromanil 266.
Bromcarnallit 19 (E 2_6-Typ), 115.
1,2 Bromchloräthan 241 (g)
Bromcyan 130 (g).
Butadien 270 (g), 287.

Caesiumfluorochromat 30, 136.
Caesiumhexajodostannat 34, 154.
Caesiumhydroselenid 4, 78.
Caesiumjodid 7, 84.
Caesiumoxyd 7, 85.
Caesiumtetrachlorocupriat 152.
Caesiumtetroxyd 7, 84.
Calciovolborthit 8, 80.
Calciumbromid 8, 80.
Calciumfluorid 81.
Caledonit 141.
Ca-Mg-Hydroxylapatit 146.
Camsellit 134.
Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristalle 19 (E 2_6-Typ), 115.
Cellulose 274—281.
Cellulosederivate 284.
Ceroxyd 88.
Chalkosin 91.
Chalkostibit 157.
Chamosit 176.
α-Chitosamin-Hydrochlorid 272.
Chlor 65 (fl).
Chloranil 266.
Chlorapatit 146.
Chlorcyan 130 (g).
Chlorisobutylen 242 (g).
β-Chlornaphtalin 269.
Chloropren 287.
Chlorquecksilberäthylmercaptid 220, 238.
Chlorquecksilbermethylmercaptid 219 (OHO$_7$-Typ), 237.
Chrom 49, 50.
Cisazobenzol 267.
Covellin 91.
Cristobalit 164.
Cronstedtit 40 (S 5_7-Typ), 167, 176.
Cryphiolith 151.
Cyan 240 (g).
Cyanide, komplexe, 155, 156.
Cyclohexan 260, 262.
Cyclopentadien 270 (g).

Daphnit 176.
Dekamethylenadipat 257.
Dekamethylenazetat 257.
Dekamethylenglutarat 257.
Dekamethylenoxalat 257.
Dekamethylensebacat 257.
Dekamethylensuberat 257.
Dekamethylensuccinat 257.
Descloizit 150, 151.
Descloizitgruppe 151.
Diacetylen 240 (g).
Diamant 58.
1,2-Dibromäthan 241 (g).
2,3-Dibrombutan 243 (g).
1,2-Dichloräthan 241 (g).
Dickit 39.
Dicyan 240 (g).
Digenit 91.
Dihalogenide 80.
Dimethylacetylen 240 (g).
Dimethyldiacetylen 240 (g).
Dimethyldibenzylammoniumhydroxylcellulose 281.
Dimethylglyoxal 250 (g).
Dimethylsulfon 232 (g).
Di-n-propylcyangold 216 (OE 1_1-Typ), 232.
Diopsid 164.
4 : 4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethyläther 271.
Diphenylamin 267.
Diphenyldiacetylen 241.
Duftit 151.
Durangit 151.
Dysanalyt 119.

Eisen 45, 49.
Eisencarbonylwasserstoff 130 (g).
Eisenenneacarbonyl 28 (F 4_1-Typ), 131.
Eisenoxyde 72, 85, 103, 104.
Eisenpentacarbonyl 131 (g).
Eisensulfid 73.
Ellestadit 145, 146.
Emplektit 157.
Europiumbromid 80.
Europiumchlorid 8, 80.
Europiumdifluorid 80.
Europiumjodid 80.
Europiumselenid 3, 77.
Europiumsulfid 3, 77.
Europiumtellurid 3, 77.

Falkmanit 124.
Faratsihit 167.
Feldspate 177.
Ferrostilpnomelan 175.
Fluorapatit 146.
Fluor-Chlor-Apatit 146.
Fluorwasserstoff 65, 66 (g).
Formaldehyd 249 (g).
Francolith 147.
Fremontit 142.
Furan 270 (g).

Germaniumnitrid 111.
Gismondin 178.
Glycin, Glykokoll 221 (O 4_{10}-Typ), 248.
Glyoxal 250 (g).
Gold 45, 48, 49, 52.
Goldschmidtin 95.
Graphit 59.
Graphit-Säureverbindungen 60.
Graftonit 142.
Gudmundit 17, 122.

Hanksit 136.
β-Hendekamethylcellobiose 285.
Heptaphyllit 171, 174.
Heterocyclische Verbindungen 270 (g).
Heteropolysäuren 149.
Hexamethylbenzol 224 (O 5_2-Typ), 264.
Hexamethylbenzol-Picrylchlorid 265.
Hexamethylentetramin 244.
Higginsit 151.
Holmium 3, 65.
Hydroxylapatit 146.

Inder Ascharit 134.
Insulin 291.
Irisin 292.
„Isocrotylchlorid“ 242 (g).
Isopren 287.
Isopropylbromid 242 (g).
Isopropylchlorid 242 (g).

Jamesonit 158.
Jodcyan 129.

Kaliumbifluorid 132.
Kaliumchlorid 69.
Kaliumhexafluorogermanat(IV) 35 (J 1_{13}-Typ), 154.
Kaliumheptafluoroniobat (V) 36 (K 6_2-Typ), 159.
Kaliumheptafluorotantalat (V) 37, 159.
Kaliumhydrogenfluorid 132.
Kaliumhydrogenselenid 4, 78.
Kaliumhydroxyd 71.
Kaliumkupferbromid 114.
Kaliumoctocyanomolybdat(V)-Dihydrat 24 (F 2_1-Typ) 132.
Kalumtetrachlorostamat (IV)-Monohydrat 22 (E 3_5-Typ), 118.
Kaliumtetroxyd 7, 84.
Kaolinit 39, 175.
Karyinit 142.
Kautschuk 286.
Kieselmolybdänsäure 148.
Kieselwolframsäure 148.
Kieserit 139.
Kobalt 49, 50.
Kobaltcarbonylwasserstoff 130 (g).
Kobaltphosphide 113.
Kollagen 291.
Komplexe Cyanide 155, 156.
Konichalcit 151.
Koppit 24.
Kroehnkit 138.
Krokoit 142.
Kryolith-Tonerde-Mischkristalle 153.
Kupfer 45, 49, 50, 52, 53.
Kupfer(I)-bromid 69 (g), 70.
Kupfer(I)-chlorid 69 (g).
Kupfer(I)-jodid 69 (g).
Kupferlegierungen 201.
Kupferphosphide 99.

Lanthanfluorid 82.
Lanthanoxyd 88.
Laurionit 125.
Lautit 123.
Lepidolith 170, 171, 172, 173, 174.
Lewisit 24.
Libethenit 31, 143.
Lithiumchlorid 69.
Lithiumfluorid 67.
Lithiumhydroxyd-Monohydrat 4 (B 36-Typ), 70.

Magnesium 52, 54.
Magnesiumfluorid 67.
Magnesiumsilikate 164.
Mangan(IV)-oxyd 90.
Manganleonit 32 (H 4_{23}-Typ), 140.
Mangansulfid 75.
Matlockit 125.
Menthol 263.
Messing 202.
Metakaolin 175.
Metavariscit 143.
Meteoreisen 46.
Methan 238.
Methylacetylen 240 (g).
Methylcyanid 240 (g).
β-Methylnaphtalin 269.
Mikrolith 24.
Mischkristalle 19, 75, 81, 82, 88, 115, 153.
Molybdän(VI)-oxyd 97.
Monazit 141, 142.
Monit 147.
Monoisopropyl-Tritertiobutyl-Tetrathio-Orthsilikat 233.
Mordenit 177.
Mottramit 151.
Muskovit 170, 171, 174.

Nakrit 37 (S 5_4-Typ), 166.
Naphtalin 269.
Naphtalin-β-Abkömmlinge 269.
β-Naphtol 269.
β-Naphtylamin 269.
Natriumazid 97.
Natriumberylliumfluorid 118.
Natriumbromid 69.
Natriumchlorid 67, 69.
Natriumfluorid 70.
Natriumhydrogencarbonat 134.
Natriumhydrogenselenid 4, 78.
Natrium-Laurat 260.
Natriumoxyd 85.
Natrium-Palmitat 259.
Natrium-Tetradecylsulfat 260.
Natrochalcit 137.
Natroncellulose 281—284.
Neodymbromat-Ennea-hydrat 29 (G 2_2-Typ), 135.
Nickel 45, 48, 49, 50, 51, 52, 53.
Nickelbromide, basisch 83.
Nickelchloride, basisch 83.
Nioboxyde 89.

β-Octamethylcellobiose 284.
Octophyllit 171, 174.
Orthoklas 178.
Osmiumdiphosphid 91.
Osteolit 146.
Oxalsäuredihydrat 250.
Oxyde seltener Erden 101.

Palladium 47, 49, 52.
Palladiumoxyd 72.
Paraffin 247.
Paraffine, langkettige 246.
Pararammelsbergit 94.
Parsettensit 175.
Patronit 76.
Perowskit 119.
Phlogopit 172.
Phosphormolybdänsäure 148.
Phosphornitrilchlorid 128
Phosphoröllerit 145.
Phosphorsulfoxyd 124.
Phosphorwolframsäure 148.
Phosphosiderit 143.
Pikrylchlorid-Hexamethylbenzol 265.
Podolit 146.
Polianit 90.
Polyäthylenadipat 257.
Polyäthylenazelat 255, 257.
Polyäthylenglutarat 257.
Polyäthylenoxalat 257.
Polyäthylensebacat 257.
Polyäthylensuberat 255, 257.
Polyäthylensuccinat 257.
Polyester 255.
Polylithonit 170.
Proteine 289.
Ptilolit 177.
Pyrazin 270 (g).
Pyridin 270 (g).
Pyrobelonit 151.
Pyrochlor 24.

Pyrolusit 90.
Pyrrhit 24.
Pyrrol 270 (g).

Quecksilber 56 (fl).
Quecksilber(I)-chlorid 70 (g).
Quercylit 146.

Ralstonit 24, 127.
Rammelsbergit 94.
Repossit 142.
Rheniumdiarsenid 94.
Rhodium 53.
Riesenmoleküle 286.
Romeit 24.
Rubidiumcadmiumchlorid 19, 115.
Rubidiumhexajodostannat 34, 154.
Rubidiumhydrogenselenid 4, 78.
Rubidiumoxyd 7, 85.
Rubidiumtetroxyd 7, 84.
Russelit 108.
Rutheniumphosphide 91.

Salesit 136.
Salpeter 133.
Salze, opt. aktive 235.
Samariumbromid 80.
Samariumchlorid 8, 80.
Samariumjodid 80.
Sartorit 157.
Scandium 3, 57, 58.
Scandiumfluorid 12, 96.
Schizolit 163.
Schneebergit 24.
Schwefel 63, 64 (fl).
Seifenmicellen 268.
Selen 64 (g), 65 (glasig).
Silber 45, 49, 50, 51, 199.
Spiropentan 263 (g).
Spodiosit 147.
Staffelit 146.
Staszizit 151.
Stearinsäure 247.
Steatit 164.
Stilpnomelan 175.
Strengit 143.
Strontiumbromid 10 (C 53-Typ), 80, 82.
Strontiumfluorid 82.
Strontiumhydroxyd-Oktohydrat 90.
Strontium-Hydroxylapatit 147.
Sulfurylchlorid 119 (g).
Sulfurylfluorid 119 (g).

Taeniolith 170.
Talk 164, 165.
Tangeit 151.
Tellurit 8 (C 52-Typ), 89.
Tellurobismutit 8, 109.
1,2,4,5-Tetrabromcyclohexan 261.
Tetrabutylthioorthogermanat 233.
Tetrabutylthioorthosilicat 233.
Tetrabutylthioorthostannat 233.
Tetramethylammoniumchlorocuprat 231.
Tetramethylammoniumdichlorjodid 215 (OB11-Typ), 231.
Tetramethylammoniumhydroxyd-Cellulose 281.
Tetranitromethan 240 (g).
Tetraphosphornitrilchlorid 17 (E 1_4-Typ), 128.
Thalliumselenid 6 (B 37-Typ), 77.
Thallium(I)-sulfid 92.
Thiophen 270 (g).
Thiophosphorylfluorid 114.
Thoriumfluorid 114.
Thoriumphosphide 15 (D 7_2-Typ), 112.
Thuringit 176.
Tiefquarz 86.
Tilasit 151.
Titanit 151.
Titannitrid 4, 49.
Titanoxyde 72, 87.
Tonmineralien 166.
Transazobenzol 226, 268.
Tremolit 164.
1,1,1-Trichloräthan 242 (g).
1,1,2-Trichloräthan 243 (g).
Trichlorsilan 117 (g).
n-Trikosansäure 248.
Trimethylaminoxyd 244 (g).
Trimethyläthylammoniumhydroxyd-Cellulose 281.
Trimethylbenzylammoniumhydroxyd-Cellulose 281.
1,3,5-Trinitrobenzol 265.

Uhligit 119.

Valeriit 157.
Vanadiumselenide 4, 76.
Vanadiumsilicid 3, 98.
Vanadiumsulfide 4, 75.
Variscit 143.
Volborthit 151.

Wagnerit 144.
Wismutalkalioxyhalogenide 159.
Wismuttantaloxyfluorid 126.

Ytterbiumchlorid 80.
Ytterbiumjodid 7, 80.
Ytterbiumselenid 3, 79.
Ytterbiumtellurid 3, 79.
Ytterbochalkogenide 79.
Yttrium 3, 58.
Yttriumfluorid 81.

Zahnemaille 146.
Zeugit 147.
Zinckenit 156, 157.
Zink 50, 55.
Zinkblende 74, 75.
Zinn 62, 63 (fl).
Zinnwaldit 172.
Zirkon 162.
Zirkon(IV)-oxyd 87.

C. Formelverzeichnis[1]).

Ag 45, 49, 50, 51, 199.
Ag_5Cd_8 198.
Ag_5Ga 199.
Ag_2S 91.
Ag_3Sb 95.
$Ag(Sb, Bi)S_2$ 123.
$AgSbO_3$ 24.
α-Ag_2Te 210.
α-$Ag_{12}Te_7$ 210.
AgZn 199.
Al 49, 52.
AlB_{12} 110.

[1]) (g) bedeutet: gasförmig, (fl): flüssig.

AlCa 7, 203.
AlFe 194.
$AlFe_3$ 194.
Al_2Fe 194.
Al_5Fe_2 194.
Al_7Fe_2 194.
$AlKFe(CN)_6$ 155.
Al_3Mg_2 205.
$(Al, Mg)_2Na_{0,35}[(H_2O)_{0,875}(F, OH)_6]$ 24, 127.
Al_2O_3 153, 161.
$Al_4[(OH)_8/Si_4O_{10}]$ 37 (*S* 5_4-Typ) 166.
$AlPO_4 \cdot 2\,H_2O$ 143.
AlSr 204.
Al_4Sr 15, 204.
As 63.
Au 45, 48, 49, 52.
$Au(C_3H_7)_2CN$ 216 (*OE* 1_1-Typ) 232.

B_2O_3 161.
$BaBr_2$ 8, 80.
$BaCl_2$ 8, 80.
$Ba_3[Co(NO_2)_6]_2$ 152.
$Ba_2Fe(CN)_6$ 155.
BaJ_2 8, 80.
$BaK_2Fe(CN)_6$ 155.
Be 52.
$BeCO_3 \cdot 4\,H_2O$ 133.
$BeO_4C_{12}H_{18}$ 235.
BiMn 210.
Bi_2O_3 104, 106.
$BiTa_2O_6F$ 24, 126.
Bi_2Te_3 8, 109, 110.
$(Bi, W)_{8-n}O_{12}$ 108.
BrCN 130 (g).

C Diamant 58.
Graphit 59.
CH_4 Methan 238.
CH_2O Formaldehyd 249 (g)
CO_8N_4 Tetranitromethan 240 (g).
CH_3ClSHg Chlorquecksilbermethylmercaptid 219 (*OHO_7*-Typ), 237.
C_2N_2 Dicyan 240 (g).
$C_2H_2O_2$ Glyoxal 250 (g).
$C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ Oxalsäuredihydrat 250, 253.
$C_2D_2O_4 \cdot 2\,D_2O$ schweres Oxalsäuredihydrat 250.
C_2H_2N Acetonitril (Methylcyanid) 240 (g).
$C_2H_3Cl_3$ 1,1,1-Trichloräthan 242 (g).
1, 1, 2-Trichloräthan 243 (g).
C_2H_4O Acetaldehyd 245 (g).
$C_2H_4Cl_2$ 1, 2-Dichloräthan 241 (g).
$C_2H_4Br_2$ 1, 2-Dibromäthan 241 (g).
C_2H_4BrCl 1, 2-Bromchloräthan 241 (g).
C_2H_5Cl Äthylchlorid 242 (g).
C_2H_5Br Äthylbromid 242 (g).
C_2H_5ClSHg Chlorquecksilberäthylmercaptid 220, 238.
C_2H_6O Äthylalkohol 249 (fl).
$C_2H_6O_2S$ Dimethylsulfon 232 (g).
$C_2H_6O_2N$ Glykokoll 221 (*O* 4_{10}-Typ) 248.
C_3HM_4 ethylacetylen 240 (g).
C_3H_7Cl Isopropylchlorid 242 (g).
C_3H_7Br Isopropylbromid 242 (g).
C_3H_9ON Trimethylaminoxyd 244 (g).
C_4H_4O Furan 270 (g).
C_4H_4S Thiophen 270 (g).
$C_4H_4N_2$ Pyrazin 270 (g).
C_4H_5N Pyrrol 270 (g).
C_4H_5Cl Chloropren 287.
C_4H_6 1, 3-Butadien 270 (g). Dimethylacetylen 240 (g).
$C_4H_6O_2$ Dimethylglyoxal 250 (g).
$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure 223 (*O* 4_{13}-Typ), 254.
C_4H_7Cl Chlorisobutylen 242 (g).
$C_4H_8Br_2$ 2, 3-Dibromäthan 243, (g).
$C_4H_{12}NCl_2J$ Tetramethylammoniumdichlorjodid 215 (*OB* 11-Typ), 231.
$C_4H_{12}NCl_4Cu$ Tetramethylammoniumchlorocupriat 231.
C_5H_6 Cyclopentadien 270 (g).
C_5H_8 Isopren 287.
Spiropentan 263 (g).
C_5H_5N Pyridin 270 (g).
C_6H_6 Benzol 262, 270 (g). Dimethylacetylen 240 (g).
C_6H_{12} Cyclohexan 260, 262.
$C_6H_3Br_3$ 1, 2, 4, 5-Tetrabromcyclohexan 261.
$C_6H_{12}N_4$ Hexamethylentetramin 244.
$C_6O_2Cl_4$ Chloranil 266.
$C_6O_2Br_4$ Bromanil 266.
$C_6H_3O_6N_3$ 1, 3, 5-Trinitrobenzol 265.
$C_6H_{14}O_5NCl$ α-Chitosaminhydrochlorid 272.
$C_7H_{14}NAu$ Di-*n*-propylcyangold (*OE* 1_1-Typ), 232.
$C_{10}H_8$ Naphtalin 269.
$C_{10}H_7Cl$ β-Chlornaphthalin 269.
$C_{10}H_8O$ β-Naphtol 269.
$C_{10}H_9N$ β-Naphtylamin 269.
$C_{11}H_{10}$ β-Methylnaphtalin 269.
$C_{12}H_{18}$ Hexamethylbenzol 224.
(*O* 5_2-Typ), 264.
$C_{12}H_{10}N_2$ cis-Azobenzol 268,
trans-Azobenzol 226, 268.
$C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin 267.
$C_{12}H_{18}O_4Be$ Beryllium-äthylendiamindiacetylacetonat 235.
$C_{12}H_{28}Os$ Osmiumsäuredipinakonester 237.
$C_{14}H_{12}$ Stilben 226 (*O* 5_{15} Typ).
$C_{14}H_{16}$ Anthracen 270.
$C_{15}H_{34}$ Monoisopropyltritertiobutyl-tetrathioorthosilicat 233.
$C_{16}H_{10}$ Diphenylacetylen 241.
$C_{16}H_{36}S_4Si(Ge, Sn)$ Tetrabutylthioorthosilicat, (-germanat, -stannat) 233.
$C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure 247.
$C_{22}H_{26}O_2S$ 4, 4′-Dioxydiphenylsulfiddekamethylenäther 271.
$C_{23}O_{46}O_2$ *n*-Trikosansäure 248.
$C_{30}H_{62}$ Paraffin 247.
$Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4\,H_2O$ 178.
$Ca_{10}Br_2$ 8, 80.
$Ca_2CO_3(PO_4)_6$ 147.
$CaCu[OH/AsO_4]$ 151.
$CaCu[OH/VO_4]$ 151.
CaF_2 81.
$Ca_2Fe(CN)_6$ 155.

$Ca_5[(F,OH)/(Si_{\frac{1}{2}}S_{\frac{1}{2}}O_4)_3]$ 146.
$CaHPO_4$ 147.
$Ca_5[F/(PO_4)_3]$ 146.
$CaK_2Fe(CN)_6$ 155.
$CaMg[OH/AsO_4]$ 150, 151.
$Ca_2Mg_5[(OH,F)/Si_8O_{11}]$ 164.
$(Ca,Mn)_2NaHSi_3O_9$ 163.
$(Ca,Na_2,K_2)[Al_2Si_{10}O_{24}] \cdot 7\,H_2O$ 177.
$Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ 146.
$CaTiO_3$ 119.
$CaTiO_3 \cdot NaNbO_3$ 119.
$CaZn[OH/AsO_4]$ 151.
Cd 50, 56.
$Cd_2Bi_2O_4Br_2$ 160.
$(Ce,Ca,Na)_5[(F,OH)/((Si,P)O_4)_3]$ 146.
CeO_2 88.
Ce_2O_3 102.
$CePO_4$ 142.
Cl 65 (fl).
$ClCN$ 130 (g).
Co 49, 50.
$CoAl$ 196.
$CoAl_2$ 196.
Co_2Al_5 196.
Co_2Al_9 196.
Co_3Al_{13} 196.
Co_4Al_{13} 196.
$Co(CO)_4H$ 130 (g).
$Co_2Fe(CN)_6$ 155.
CoP 113.
CoP_3 113.
Co_2P 113.
Cp_2O_3 101.
Cr 49, 50.
$Cr(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Br_3 \cdot 3\,H_2O$ 235.
$Cr(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Cl_3 \cdot 3\,H_2O$ 235.
Cs 202.
$CsCrO_3F$ 80, 136.
Cs_2CuCl_4 152.
CsJ 70.
CsO_2 7, 84.
Cs_2O 7, 85.
$CsSH$ 78.
$CsSeH$ 4, 78.
Cs_2SnJ_6 84, 154.
Cu 45, 49, 50, 52, 53.
$CuAl$ 194.
$CuAl_2$ 194.
Cu_3Al_2 194.
Cu_4Al_3 194.
Cu_9Al_4 194.
$Cu_{32}Al_{19}$ 194.
$CuAsS$ 123.
$CuBaFe(CN)_6$ 155.
Cu_2Br_2 69 (g).
$CuCaFe(CN)_6$ 155.
$CuCa[OH/AsO_4]$ 151.
$CuCl$ 70.
Cu_2Cl_2 69 (g).
$Cu_3[Co(CN)_6]_2$ 155.
$Cu_2Cr(CN)_6$ 155.
$Cu_2Fe(CN)_6$ 156.
$Cu_2Fe_4S_7$ 157.
Cu_2J_2 69 (g).
$CuJO_3(OH)$ 136.
$CuMgFe(CN)_6$ 155.
$Cu_2Mn(CN)_6$ 156.
$Cu_2[OH/PO_4]$ 31, 143.
$Cu_3[(OH)_4/SO_4]$ 138.
$Cu_4[(OH)_6/SO_4]$ 138, 139.
CuP_2 99.
Cu_3P 99.
$CuPb[OH/AsO_4]$ 151.
Cu_3Pd 187.
CuS 91.
Cu_2S 91.
Cu_9S_5 91.
Cu_2Sb 207.
Cu_3Sb_2 207, 209.
Cu_9Sb_2 207.
$Cu_{11}Sb_2$ 207.
$Cu_{11}Sb_4$ 207.
$CuSrFe(CN)_6$ 155.

Dy_2O_3 101.

Er_2O_3 101.
$EuBr_2$ 80.
$EuCl_2$ 8, 80.
EuF_2 80.
EuJ_2 80.
Eu_2O_3 101.
EuS 3, 77.
$EuSe$ 3, 77.
$EuTe$ 3, 77.

FH 65, 66 (g).
Fe 45, 49.
$Fe(CO)_5$ 131 (g).
$Fe(CO)_9$ 28 ($F\,4_1$-Typ), 131.
$Fe(CO)_4H_2$ 130 (g).
$FeCu_3Al_6$ 195.
$FeCu_3Al_7$ 195.
$FeCu_{10}Al_{10}$ 194.
$FeCu_{10}Al_{13}$ 195.
$Fe^{II}Fe^{III}_2[(OH)_8|Fe^{III}_2Si_2O_{10}]$ 40 ($S\text{-}5_7$-Typ) 167.
$Fe_5HSi_3W_{24}O_{84} \cdot 52\,H_2O$ 149.
$(Fe,Mn,Ca)_3[PO_4]_2$ 142.
$FeNi_3$ 190.
FeO 72.
$\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 102, 103.
$\delta\text{-}Fe_2O_3$ 104.
$FePO_4 \cdot 2\,H_2O$ 143.
FeS 73.
$FeSbS$ 17, 122.
$FeZn_{13}$ 198.

Gd_2O_3 101.
Ge_3N_4 111.

$H_5BW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$ 148.
HF 65, 66 (g).
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$ 148.
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$ 148.
$H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$ 148.
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 14\,H_2O$ 148.
Hg 56 (fl).
$HgCl$ 70.
Ho 3, 65.

JCN 129.

K 202.
$K(Al,Fe,Mg,Mn)_{10}[(OH)_4/Si_4O_{10}]_2$ 175.
$K(Al,R)_2[(OH,F)_2/(Al,Si)_4O_{10}]$ 171.
$K_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$K_3AsO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$K_2CdFe(CN)_6$ 155.
KCl 69.
$K_2CoFe(CN)_6$ 155.
$KCuBr_3$ 114.
K_2GeF_6 34 ($J\,1_{12}$-Typ), 154.
KHF_2 132.
$KMg(H_2O)_6Br_3$ 117.
$KMg(H_2O)_6(Br,Cl)_3$ 19 ($E\,2_5$-Typ), 115.
$KMg(H_2O)_6Cl_3$ 117.
$KMn[SO_4]_2 \cdot 4\,H_2O$ 32 ($H\,4_{32}$-Typ), 140.
$K_4Mo(CN)_8 \cdot 2\,H_2O$ 25 ($F\,2_1$-Typ), 132.
KNO_3 133.
$KNa_{32}[Cl/(CO_3)_2/(SO_4)_9]$ 136.
K_2NbF_7 36 ($K\,6_3$-Typ) 159.
$K_2NiFe(CN)_6$ 155.
KO_2 7, 84.
KOH 71.
$K_3PO_4 : 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$K_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$KR_3[(OH,F)/(Al,Si)_4O_{10}]$ 171.

$KR_3[(OH, F)_2/(Al, Si)_4O_{10}]$ 170, 172, 173, 174.
KSH 78.
$KSeH$ 4, 78.
$K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ 22 (E 3_5-Typ), 118.
$K_2SnCl_4 \cdot 2\,H_2O$ 119.
K_2TaF_7 37, 159.
$K_2ZnFe(CN)_6$ 155.

$(La, Ce, Y)PO_4$ 141.
LaF_3 82.
La_2O_3 88, 102.
Li 202.
$LiAl[(F, OH)/PO_4]$ 142.
$LiBi_3O_4Br_2$ 159.
$LiBi_3O_4Cl_2$ 159.
$LiBi_3O_4J_2$ 159.
$LiCl$ 69.
LiF 67.
$LiOH \cdot H_2O$ 4 (B 36-Typ), 70.
$Li_{10}Pb_3$ 16, 113.

Me_2O_3 101.
Mg 52, 54.
$MgCa[OH/AsO_4]$ 151.
MgF_2 67.
$MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O$ 145.
$Mg_2[F/PO_4]$ 144.
$(Mg, Mn)HBO_3$ 134.
$Mg_2[(OH)_2/CO_3] \cdot 3\,H_2O$ 134.
$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ 165.
$Mg_7[OH/Si_4O_{11}]_2$ 164.
$MgSO_4 \cdot H_2O$ 139.
$MgSiO_3$ 164.
$MnBi$ 4, 210.
γ-MnO_2 90.
MnS 75.
MoO_3 97.

$(N(CH_3)_4)_2CuCl_2$ 231.
$N(CH_3)_4JCl_2$ 215 (OB 11-Typ) 231.
$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$ 240 (g).
$NH_2 \cdot CH_3 \cdot COOH$ 221 (O 4_{10}-Typ), 248.
$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
NH_4CdCl_3 19, 115.
$(NH_4)_2GeF_6$ 36, 154.
$(NH_4)Mg(H_2O)_6Cl_3$ 117.
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
Na 202.
Na_3AlF_6 153.
$NaAl[(OH, F)/PO_4]$ 142.
Na_2BeF_4 118.
$NaBi_3O_4Br_2$ 159.
$NaBi_3O_4Cl_2$ 159.
$NaBi_3O_4J_2$ 159.
$NaBr$ 69.
$NaCl$ 67, 69.
$NaCu[OH/(SO_4)_2] \cdot H_2O$ 137.
$Na_2Cu[SO_4]_2 \cdot 2\,H_2O$ 138.
$NaDCO_3$ 134.
NaF 70.
$NaHCO_3$ 134.
NaN_3 97.
Na_2O 161.
$Na_2O \cdot Al_2O_3$ 85.
$Na_2O \cdot Fe_2O_3$ 85.
$NaSH$ 78.
$NaSbO_3$ 24.
$NaSeH$ 4, 78.
$NbAl_3$ 13, 100.
NbO 89.
NbO_2 89.
Nb_2O 89.
Nb_2O_5 89.
$Nd(BrO_3)_3\,9\,H_2O$ 29 (G 2_2-Typ), 135.
Nd_2O_3 101.
Ni 45, 48, 49, 50, 51, 52, 53.
$NiAs_2$ 94.
$NiBr_2 \cdot 2\,Ni(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$ 83.
$NiBr_2 \cdot 3\,Ni(OH)_2$ 83.
$NiBr_2 \cdot 5\,Ni(OH)_2 \cdot 7\,H_2O$ 83.
$NiBr_2 \cdot 5\,Ni(OH_2) \cdot 8\,H_2O$ 83.
$NiBr_2 \cdot 7\,Ni(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ 83.
$NiBr_2 \cdot 7\,Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ 83.
$NiCl \cdot Ni(OH)_2$ 83.
$NiCl_2 \cdot 2\,Ni(OH)_2 \cdot 3$—$4\,H_2O$ 83.
$NiCl_2 \cdot 3\,Ni(OH)_2$ 83.
$NiCl_2 \cdot 3$—$4\,Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ 83.
$NiCl_2 \cdot 6$—$7\,Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ 83.
$NiFe(CN)_6$ 155.
Ni_3Ti 14 (DO_{24}-Typ), 98.

$OsO_5C_4(CH_3)_8$ 237.
OsP_2 91.

$P_4N_4Cl_8$ 17 (E 1_4-Typ), 128.
$P_4O_6S_4$ 124.
PSF_3 114.
$PbAs_2S_4$ 157.
$PbBr_2$ 8, 80.
$PbCl_2$ 8, 80.
$Pb_5[Cl, F/(PO_4)_3]$ 146.
$Pb_3[Co(NO_2)_6]_2$ 152.
$PbCrO_4$ 142.
$PbCu[OH]AsO_4]$ 151.
$PbCu[OH/VO_4]$ 151.
$Pb(Cu, Zn)[OH/VO_4]$ 151.
$Pb_5Cu_2[(OH)_6/CO_3/(SO_4)_3]$ 141.
$PbFCl$ 125.
$Pb_2F(CN)_6$ 155.
$Pb_8Fe_2Sb_{12}S_{28}$ 158.
$(Pb, Mn, Ca, My)_3[PO_4]_2$ 142.
$PbMn[OH/VO_4]$ 151.
PbO 71, 104.
$5\,PbO \cdot 2\,H_2O$ 71.
$PbOHCl$ 125.
$PbSb_2S_4$ 157.
$Pb_3Sb_2S_6$ 124.
$Pb_6Sb_{14}S_{27}$ 156.
$PbZn[OH/VO_4]$ 150.
$PbZn[OH/(V, As)O_4]$ 151.
$Pb(Zn, Cu)[OH/VO_4]$ 151.
Pd 47, 49, 52.
PdO 72.
Pr_2O_3 102.

$R_2CoFe(CN)_6$ 155.
$R_2CuFe(CN)_6$ 155.
$R_2FeFe(CN)_6$ 155.
$R_2NiFe(CN)_6$ 155.
Rb 202.
$RbCdCl_3$ 19, 115.
$RbMg(H_2O)Cl_3$ 117.
RbO_2 7, 84.
Rb_2O 7, 85.
$RbSH$ 78.
$RbSeH$ 4, 78.
Rb_2SnJ_6 34, 154.
$ReAs_2$ 94.
Rh 53.
$Rh(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Cl_3 \cdot 3\,H_2O$ 235.
RuP 91.
RuP_2 91.
Ru_2P 91.

S 63, 64 (fl).
SO_2F_2 119 (g).
Sb_2O_3 109.
Sb_2O_4 15, 126.
Sb_3O_6OH 24, 126.
Sc 3, 57, 58.
ScF_3 12, 96.
Se 64 (g), 65 (glasig).
$(Si, Al)_{16}(Al, Fe^{III}, Fe^{II})_{12}(Fe^{II}, Mg, Ca, Mn)_{11,52}O_{72} \cdot 15{,}61\,H_2O$ 176.
$SiHCl_3$ 117 (g).

SiO_2 68, 161.
$i(SC(CH_3)_3)_4$ 233.
$i(SC(CH_3)_2\text{-}SCH(CH_3)_2$ 233.
Si_2Ti 12 (*C* 54-Typ), 95.
$SmBr_2$ 80.
$SmCl_2$ 8, 80.
SmJ_2 80.
Sm_2O_3 101.
Sn 62, 63 (fl).
$Sn(SC(CH_3)_3)_4$ 233.
$SrBr_2$ 10 (*C* 53-Typ) 82.
SrF_2 82.
SrO 106.
$Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ 90.
$Sr_5[OH/(PO_4)_3]$ 147.

$TaAl_3$ 13, 100.
Tb_2O_3 101.
TeC_2 8 (*C* 52-Typ), 89.
ThF_4 81.
ThP 112.
Th_3P_4 15 (*D* 7_3-Typ), 112.
$TiAl_3$ 13 (*DO*$_{22}$-Typ), 100.
TiCo 211.
$TiCo_3$ 7, 8, 211.
TiN 3, 79.
TiO 87.
TiO_2 72, 87.
Ti_2O_3 87.
$Tl_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$Tl_3AsO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$Tl_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
$Tl_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4\,H_2O$ 149.
Tl_2S 92.
TlSe 6 (*B* 37-Typ), 77.
Tm_2O_3 101.
VS 4, 75.
V_2S_3 75.
VS_4 75.
VSe 4, 76.
VSe_2 76.
V_3Si 3, 98.

Y 3, 58.
YF_3 81.
$YbCl_2$ 80.
YbJ_2 7, 80.
Yb_2O_3 101.
YbSe 3, 79.
YbTe 3, 79.

Zn 50, 55, 206.
$ZnCa[OH/AsO_4]$ 159.
(Zn, Fe)S 74.
ZnS 74, 75.
$ZrAl_3$ 14 (*DO*$_{23}$-Typ), 100.
ZrO_2 87.
$ZrSiO_4$ 162.

D. Legierungsverzeichnis.

Ag—Cd 196, 199.
Ag—Ga—Zn 199.
Ag—In 199.
Ag—Sb 199.
Ag—Sn 199.
Ag—Te 210.
Al—Ca 203.
Al—Co 196.
Al—Cu 195.
Al—Fe—Cu 192.
Al—Ge 212.
Al—Mg 204.
Al—Mg—Si 206.
Al—Mg—Zn 205.
Al—Nb 100.
Al—Sr 203.
Al—Ta 100.
Al—Ti 100.
Al—Zn 206.
Al—Zr 100.
As—Cu 201.
As—Sb 211.
Au—Cu 184.

Bi—Mn 210.
Bi—Te 109, 110.

Ca—Al 203.
Cd—Ag 196, 199.
Co—Al 196.
Co—Ti 211.
Cs—K 202.
Cs—Na 202.
Cs—Rb 202.
Cu—Al 195.
Cu—Al—Fe 192.
Cu—As 201.
Cu—Au 184.
Cu—Ga 201.
Cu—Ge 201.
Cu—Mg—Si 210.
Cu—Mn 186.
Cu—Pd 187.
Cu—Sb 207.
Cu—Zn 201, 202.

Fe—Cu—Al 192.
Fe—Ni 189.
Fe—Pd 188.
Fe—Zn 198.

Ga—Cu 201.
Ga—Zn—Ag 199.
Ge—Al 211.
Ge—Cu 201.
Ge—Si 212.
Ge—Sn 212.

In—Ag 199.

K—Cs 202.
K—Na 202.
K—Rb 202.

Li—Na 202.

Mg—Al 204.
Mg—Al—Si 206.
Mg—Al—Zn 205.
Mg—Si—Cu 210.
Mn—Bi 210.
Mn—Cu 186.
Mn—Pd 191.

Na—K 202.
Na—Li 202.
Na—Cs 202.
Na—Rb 202.
Nb—Al 100.
Nb—Ni 190.
Ni—Fe 189.
Ni—Nb 190.
Ni—Pd 191.

Os—P 91.

P—Os 91.
P—Ru 91.
Pd—Cu 187.
Pd—Fe 188.
Pd—Mn 191.
Pd—Ni 191.

Rb—Cs 202.
Rb—K 202.
Rb—Na 202.
Ru—P 91.

Sb—Ag 199.
Sb—As 211.
Sb—Cu 207.
Si—Al—Mg 206.
Si—Ge 212.
Si—Mg—Cu 210.
Sn—Ag 199.

Sn—Ge 212.
Sr—Al 203.

Ta—Al 100.
Te—Ag 210.
Te—Bi 109, 110.

Ti—Al 100.
Ti—Co 211.
Ti—Zr 211.

Zn—Ag—Ga 199.
Zn—Al 206.

Zn—Al—Mg 205.
Zn—Cu 201, 202.
Zn—Fe 198.
Zr—Al 100.
Zr—Ti 211.

E. Typenverzeichnis.

* bedeutet Nachtrag zur Substanztabelle eines bekannten Typs.

**A* 1 Kupfer, *Cu* 3.
**A* 3 Magnesium, *Mg* 3.
**A* 15 Wolfram, *W* 3.
**B* 1 Steinsalz, *NaCl* 3.
**B* 2 Caesiumchlorid, *CsCl* 4.
*B 8 Rotnickelkies, *NiAs* 4.
**B* 22 Kaliumhydrogensulfid, *KSH* 4.
B 36 Lithiumhydroxydmonohydrat, *LiOH* · H_2O 4.
B 37 Thalliumselenid, *Tl*$_8$*e* 6.
**C* 1 Fluorit, CaF_2 7.
**C* 6 Cadmiumjodid, CdJ_2 7.
**C* 11 Calciumcarbid, CaC_2; Molybdänsilicid, $MoSi_2$ 7.
**C* 15 Cu_2Mg 7.
**C* 19 Cadmiumchlorid, $CdCl_2$ 7.
**C* 23 Blei(II)-chlorid, $PbCl_2$ 8.
**C* 33 Tetradymit, Bi_2Te_2S 8.
**C* 35 Calciumchlorid, $CaCl_2$ 8.
**C* 36 $MgNi_2$ 8.
C 52 Tellurit, TeO_2 8.
C 53 Strontiumbromid, $SrBr_2$ 10.
C 54 Si_2Ti 12.
**DO*$_2$ Rhenium(VI)-oxyd, ReO_3 12.

DO$_{22}$ $TiAl_3$ 13.
DO$_{23}$ $ZrAl_3$ 14.
DO$_{24}$ Ni_3Ti 14.
**D* 1_3 Al_4Ba 15.
D 6_2 zu streichen 15.
D 7_3 Thoriumphosphid, Th_3P_4 15.
**D* 8_3 Cu_9Al_4 16.
**EO*$_7$ Arsenopyrit, *FeAsS* 17.
E 1_4 Tetraphosphornitrilchlorid $P_4N_4Cl_8$ 17.
**E* 2_4 Ammoniumcadmiumchlorid NH_4CdCl_3 19.
E 2_5 Carnallit-Bromcarnallit-Mischkristalle, $KMg(H_2O)_6(Cl, Br)_3$ 19.
E 3_3 Kaliumtetrachlorostannat(IV)-Monohydrat $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ 22.
**E* 8_1 Koppit $R_2Q_2X_7$ 24.
F 2_1 Kaliumoctocyanomolybdat (IV)-Dihydrat, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ 25.
F 4_1 Eisenenneacarbonyl, $Fe(CO)_9$ 28.
G 2_3 Neodymbromat-Enneahydrat, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ 29.
**HO*$_4$ Scheelit, $CaWO_4$ 30.
**H* 2_7 Adamin, $Zn_2[OH/AsO_4]$ 32.
H 4_{23} Manganleonit, $K_2Mn[SO_4]_2 \cdot 4\,H_2O$ 32.

**J* 1_1 Kaliumhexachloroplatinat(IV), K_2PtCl_6 34.
J 1_{12} Kaliumhexafluorogermanat(IV), K_2GeF_6 34.
K 6_2 Kaliumheptafluoroniobat(V), K_2NbF_7, 36.
S 5_4 Nakrit, $Al_4[(OH)_8/Si_4O_{10}]$ 37 (an Stelle der Beschr. SB III, 155).
S 5_7 Crocstedtit, $Fe^{II}Fe^{III}_2[(OH)_8/Fe^{III}_2Si_4O_{12}]$ 40.
OB 11 Tetramethylammoniumdichlorjodid, $N(CH_3)_4JCl_2$ 215.
OE 1_1 Di-n-propylcyangold, $Au(C_3H_7)_2CN$ 216.
OHO$_7$ Chlorquecksilbermethylmercaptid, CH_3SHgCl 219.
O 4_{10} Glykokoll, Glycin, NH_2CH_2—*COOH* 221, (an Stelle der Beschr. SB II, 805 und SB IV, 264).
O 4_{13} Bernsteinsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ 223.
O 5_3 Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$ 225.
**O* 5_{15} Stilben (trans-1,2-Diphenyläthen), $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ 226.

Berichtigungen zum SB. VI.

S. 128, Zeile 8 und 10 steht irrtümlich 196 statt 192.

S. 132, Mitte, muß es heißen: . . . „und *OH* oder *F* in 8 (b). (Nicht in 8 (a)).

An derselben Stelle sind die Formeln von Pyrochlor und Romeit irrtümlich angegeben. Es muß heißen (nach der Bezeichnungsweise von H. Strunz, Mineralog. Tabellen, A.V.G. Leipzig, 1941):

Pyrochlor, $(Ca, Na)_2TaO_6\,(O, OH, F)$, und Romeit, $(Ca, Na)_2Sb_2O_6\,(F, OH, O)$.

Dieselbe Berichtigung muß für Pyrochlor auf S. 120, oben, erfolgen.

Der Name von Herrn Gunnar Hägg ist wiederholt falsch geschrieben.

S. 226, im Referat Natriumformiat, *NaCOOH*, (Zachariasen), sind fälschlich die Koordinaten der Internationalen Strukturtabellen angegeben. Die gewählte Aufstellung ist zwar auch $C\,2/c$, aber die Digyre geht durch $[\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{4}]$ und die Gleitspiegelebene c liegt in $[0\,\frac{1}{4}\,0]$, so daß es heißen muß:

(e): $\frac{1}{4}\,y\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\bar{y}\,\frac{3}{4}$;

(f): $(0\,0\,0; \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0) + (x\,y\,z;\ \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z;\ x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z)$.

GD
901
S8
v.7

FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THIS ROOM

UNIV OF MAINE
3 7550 00960156 9